

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004年3月4日 (04.03.2004)

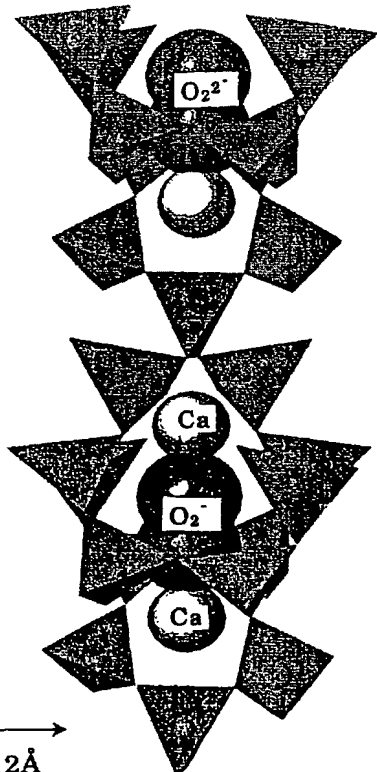
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/018361 A1

- (51) 国際特許分類: C01B 33/26, B01J 20/16, 23/74, B01D 53/94 TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒100-8921 東京都千代田区霞が関一丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010497 (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鈴木 憲司 (SUZUKI, Kenzi) [JP/JP]; 〒463-8560 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2266番地の98 独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内 Aichi (JP). 藤田 悟 (FIJITA, Satoru) [JP/JP]; 〒463-8560 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2266番地の98 独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内 Aichi (JP).
- (22) 国際出願日: 2003年8月20日 (20.08.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2002-240374 2002年8月21日 (21.08.2002) JP  
特願2002-246318 2002年8月27日 (27.08.2002) JP
- (74) 代理人: 須藤 政彦 (SUDO, Masahiko); 〒103-0022 東京都中央区日本橋室町1丁目6番1号 真洋ビル6階 Tokyo (JP).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, [続葉有]

(54) Title: INORGANIC COMPOUND CONTAINING ACTIVE OXYGEN AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 活性酸素を包含した無機化合物及びその製造法



(57) Abstract: A substance capable of generating active oxygen, comprised of an aluminosilicate obtained by heating hydrogarnet as a precursor at 700°C or higher; an aluminosilicate catalyst carrying cobalt oxide, comprising the aluminosilicate having cobalt oxide carried on a surface thereof; a process for producing the same; and use thereof as an oxidation catalyst, a solid electrolyte, an oxygen occluding support, etc.

(57) 要約: 本発明は、前駆物質としてのハイドログァネットを700°C以上で加熱することにより得られるアルミノシリケートからなる活性酸素発現物質、酸化コバルトを該アルミノシリケート表面に担持させた酸化コバルト担持アルミノシリケート触媒、それらの製造方法、及びそれらの酸化触媒、固体電解質、酸素吸蔵担体等としての用途に関するものである。

BEST AVAILABLE COPY



DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

## 活性酸素を包含した無機化合物及びその製造法

## 技術分野

5 本発明は、活性酸素を包含した無機化合物の製造法に関するものであり、更に詳しくは、スーパーオキシドアニオン ( $\text{O}_2^-$ ) 及びパーオキシドアニオン ( $\text{O}_2^{2-}$ ) の両者を包含あるいは吸蔵している新規活性酸素発現物質とその製造方法及びその用途に関するものである。従来、スーパーオキシドアニオン及びパーオキシドアニオンの両者を包  
10 含あるいは吸蔵する無機化合物は知られていなかったが、本発明は、それらの両者を包含あるいは吸蔵する新規材料を提供するものとして有用である。

本発明の活性酸素発現物質は、例えば、酸化触媒、固体電解質燃料電池用電極、抗菌剤、イオン導電体などの構成成分として有用であり、更  
15 に、本発明の活性酸素発現物質の成形体は、例えば、新しいタイプの二輪車の排ガス浄化用触媒、二次電池の固体電解質、及び酸素吸蔵担体などを提供するものとして有用である。

また、本発明は、酸化コバルト担持アルミノシリケート触媒、その製造方法及び用途に関するものであり、更に詳しくは、従来の酸化あるいは燃焼触媒に比べてより低い温度で更に高活性な酸化能力を有する新しい酸化コバルト担持アルミノシリケート触媒、その製造方法及び当該触媒による揮発性有機化合物の酸化分解方法等に関するものである。本発明の触媒成分である新規アルミノシリケートは、活性酸素（スーパーオキシド： $\text{O}_2^-$ 、パーオキシド： $\text{O}_2^{2-}$ ）をカプセル化したゼオラ  
20 イト様構造を有するアルミノシリケートであり、構造中に包含された活性酸素により炭化水素等の酸化反応、例えば、エポキシ化・完全酸化・

部分酸化、カップリング等の酸化反応を行うことができる。この新規アルミノシリケートに酸化コバルトを担持することにより更に高活性な触媒となり、本発明の酸化コバルト担持アルミノシリケート触媒は、例えば、環境・エネルギー・化学工業（製造プロセス）等の広い技術分野で  
5 利用することができる。更に、本発明の酸化コバルト担持アルミノシリケートの成形体は、例えば、新しいタイプの二輪車の排ガス浄化用触媒、燃焼排ガス浄化用触媒、及び酸素吸蔵部材などを提供するものとして有用である。

## 10 背景技術

都市部を中心に大気汚染が深刻化する中で、光化学スモッグの原因とされる炭化水素、及び呼吸器疾患を起こす窒素酸化物の大幅な削減基準が、環境省の中央環境審議会でまとめられ、大気汚染防止法に基づき 2004 年に告示されようとしている。具体的には、2006～2007  
15 年以降に販売されるオートバイなど二輪車の排ガス規制が大幅に強化される予定である。新基準は、例えば、50cc 以下の原動機付自転車では、炭化水素が走行 1 km 当たり 0.5 g（現行値比で削減率 75%）、窒素酸化物が 0.15 g（同 50%）であり、2006 年から適用予定であり、また、250cc を超えるオートバイでは、炭化水素が 0.  
20 3 g（同 85%）、窒素酸化物が 0.15 g（同 50%）であり、2007 年から適用予定である。

炭化水素は、ガソリンの不完全燃焼により排出されるが、二輪車では乗用車の十倍以上排出され、四輪者と二輪車の全排出量の約 20% を占めている。こうした状況下、二輪車でも乗用車で使用されている触媒の  
25 使用が検討されているが、既存の触媒は、コストの安い二輪車には割高となり、より安価な排出ガス浄化用触媒の開発が切望されている。

自動車用触媒については、今日、Pt、Pd、Pt/Rh、Pd/Rh、Pt/Pd/Rhなどが、コーディエライトで造られたモノリス型の担体上に担持され、三元触媒として使用されている。更に、空燃比の変動を吸収するために、酸素貯蔵物質セリアが助触媒成分として用いら

5 れている。これらの貴金属は、触媒活性が高いが、コストが高く、しかも大量に使用されるため、回収して再利用されている。

従来、活性酸素発現物質として知られ、実用化されている物質としては、例えば、酸化チタンに代表される光触媒がある。光（紫外線）が酸化チタンに吸収されると、電子と正孔が形成される。酸化チタンの場合

10 、励起電子による還元力よりも正孔による酸化力が大きいため、触媒表面の吸着水が正孔によって酸化され、ヒドロキシラジカル（ $\cdot\text{OH}$ ）が生成する。その一方において、空気中の酸素の還元反応が進行し、活性酸素（ $\text{O}_2^-$ ）が生成される。活性酸素は、酸化反応の中間体に付いて過酸化物の形成あるいは過酸化水素（ $\text{H}_2\text{O}_2$ ）を経て水になると考え

15 られている。また、活性酸素は、炭素—炭素結合に直接作用して有機系有害物質を分解する場合もある。

活性酸素を発現する他の物質としては、活性酸素種を包接する $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物が知られている（特開2002-3218号公報）。この $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物は、カルシウムとアルミ

20 ニウムを原子当量比で12 : 14とした混合原料を用い、酸素分圧 $10^4\text{Pa}$ 以上、好ましくは $10^5\text{Pa}$ 以上、水蒸気分圧 $1\text{Pa}$ 以下に制御した乾燥酸化雰囲気で、焼成温度 $1200^\circ\text{C}$ 以上、好ましくは $1300^\circ\text{C}$ の高温の条件下で固相反応させることにより製造される。酸素分圧及び水蒸気分圧が精密に管理された雰囲気下で、多量の熱エネルギーを

25 要して製造される $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物が包接する活性酸素は、 $\text{O}_2^-$ 及び／又は $\text{O}^-$ である。

しかしながら、この種の活性酸素発現物質については、従来、スーパーオキシドアニオン ( $O_2^-$ ) 及びパーオキシドアニオン ( $O_2^{2-}$ ) の両者を包含あるいは吸蔵する無機化合物は知られておらず、唯一、上述のチタニア等の光触媒や  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  化合物等でスーパーオキシドの生成が知られているのみであった。

更に、今日、揮発性有機化合物等が大気中に放出されることにより深刻な環境汚染を引き起こしている。揮発性有機化合物の除去方法としては、例えば、燃焼による方法があるものの、 $1000^\circ\text{C}$  以上の高い温度が要求される。より低い温度での燃焼を可能にするために触媒が利用される。このような用途に利用される触媒は、燃焼触媒と呼ばれるが、従来、コバルト、銅、マンガン、クロム等の酸化物が、多孔質アルミナ担体上に担持されており、燃焼温度は  $300 \sim 600^\circ\text{C}$  にまで下げることができる（例えば、(1) Y. M. Kang and B. Z. Wan, Appl. Cat. A, Vol. 114 (1994) p.35、(2) R. S. Drago, K. Jurczyk, D. L. Singh and V. Young, Appl. Cat. B8, (1996) p.155、(3) N. Watanabe, H. Yamashita, H. Miyadera and S. Tominaga, Appl. Cat. B8, (1996) p.405）。しかし、今日、省エネルギーの観点から、従来の触媒に比べて更に高活性な触媒の開発が求められている。Pt、Pd、Rhなどの貴金属を担持した触媒は、活性が高く、今日、自動車用触媒に多く使われている。これらの貴金属は触媒活性は高いが、貴重でコストが高く、且つ大量に使用されるため、回収して再利用されている。内燃機関から排出される環境汚染物質の炭化水素はガソリンの不完全燃焼により排出されるが、二輪車は乗用車の十倍以上排出し、四輪者と二輪車の全排出量の約20%を占める。こうした状況下で、二輪車でも乗用車で使用されている触媒の使用が検討されているが、既存の触媒は、コストの安い二輪車には割高となり、当技術分野では、貴金属を使用しない、より安価な排

出ガス浄化用触媒の開発が切望されていた。

#### 発明の開示

このような状況の中で、本発明者らは、上記従来技術に鑑みて、チタ  
5 ニア等の光触媒や  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  化合物が発現することで知  
られる  $\text{O}_2^-$  及び  $\text{O}^-$  等の活性酸素種よりも更に強い酸化力を有する  $\text{O}_2^{2-}$  を物質の構造中に包含又は吸蔵することを可能とする新規活性酸素  
発現物質を開発することを目標として鋭意研究を積み重ねた結果、 $\text{Ca}$   
 $_{12}(\text{Al}_{14-x}\text{Si}_x)\text{O}_{33+0.5x}$  と表記されるアルミノシリケートが、  
10 スーパーオキサイドアニオン ( $\text{O}_2^-$ ) 及びパーオキサイドアニオン ( $\text{O}_2^{2-}$ ) の両者を包含あるいは吸蔵することを初めて見出し、本発明を  
成すに至った。

本発明の第1の態様は、強い酸化力を有するスーパーオキサイドアニ  
オン ( $\text{O}_2^-$ ) 及びパーオキサイドアニオン ( $\text{O}_2^{2-}$ ) の両者を包含あ  
15 るいは吸蔵する新規活性酸素発現物質及び当該活性酸素発現物質の製造  
方法を提供することを目的とするものである。

また、本発明は、 $\text{O}_2^{2-}$  等の活性酸素を物質の構造中に包含又は吸蔵  
することを特徴とする新規活性酸素発現物質を提供することを目的とす  
るものである。

20 また、本発明は、構造中に  $\text{O}_2^-$  (スーパーオキサイドアニオン) 及  
び  $\text{O}_2^{2-}$  (パーオキサイドアニオン) を包含又は吸蔵する新規活性酸素  
発現物質であるアルミノシリケートを提供することを目的とするもので  
ある。

また、本発明は、新規活性酸素発現物質であるアルミノシリケートの  
25 成形体を作製し、二輪車などの排ガス浄化用触媒、二次電池用固体電解  
質、及び酸素吸蔵担体などの部材を提供することを目的とするものであ

る。

更に、本発明者等は、上記従来技術に鑑みて、更に高活性な触媒を開発することを目標として鋭意研究を進める過程で、ハイドロガーネットを詳細に調べたところ、350℃以上に加熱するとアルミノシリケートに変化し、アルミノシリケートはパーオキシサイドアニオンやスーパーオキシサイドアニオン等の活性酸素を構造中に包含又は吸蔵することを見出した。それらの活性酸素は、室温では構造中に留まり、400℃を超えた温度で移動可能である。即ち、構造中に存在する活性酸素が構造の外に飛び出し、酸化反応等の化学反応を生起する。更に、本発明者等は、  
10 活性酸素が移動した後は、空気中の酸素を構造中に取り込み、再生すること、活性酸素は絶えることなく供給され続けること、活性酸素は、強い酸化力を有しており、揮発性有機化合物等の酸化分解あるいは燃焼には非常に有効であり、活性酸素を発現するアルミノシリケートに、従来から酸化触媒として知られる酸化コバルトを担持することにより、低い  
15 温度で更に高い酸化能力を付与できること等の新しい知見を見出し、本発明を成すに至った。

本発明の第2の態様は、従来の酸化あるいは燃焼触媒に比べて更に高活性な触媒を開発し、提供すること、及びその製造法を提供することを目的とするものである。更に、本発明は、酸化コバルト担持アルミノシリケートを成形体とし、二輪車などの排ガス浄化用触媒、燃焼排ガス浄化用触媒、及び酸素吸蔵部材などを提供することを目的とするものである。  
20

次に、本発明の第1の態様について更に詳細に説明する。

25 本発明の新規活性酸素発現物質の製造法は、酸素分圧や水蒸気分圧の制御を必要とせず、加熱温度も1000℃以下の比較的低温でよい。以



下に、その製造例を説明する。しかし、本発明の新規活性酸素発現物質の製造法は、以下の方法のみに限定されるものではない。本発明の活性酸素発現物質は、前駆物質としてハイドロガーネットを使用し、それを空気雰囲気下の電気炉等で700℃以上で加熱することにより製造される。前駆体として使用されるハイドロガーネットの化学組成式は、 $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-Y}(\text{OH})_{4Y}$ であり、Y値が $0 \leq Y < 3$ の範囲であることを特徴とする。

一方、新規活性酸素発現機能を有するアルミノシリケートの化学組成は $\text{Ca}_{12}(\text{Al}_{14-X}\text{Si}_X)\text{O}_{33+0.5X}$ と表記され、Xの値は $0 < X \leq$

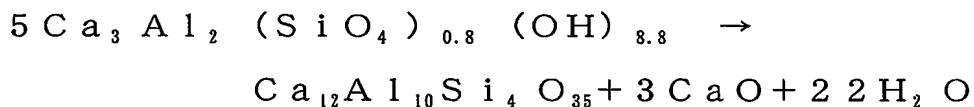
4の範囲をとる。X=4のときの化学組成は $\text{Ca}_{12}(\text{Al}_{10}\text{Si}_4)\text{O}_{35}$ となり、 $\text{Ca}_{12}(\text{Al}_{10}\text{Si}_4)\text{O}_{35}$ を合成する場合、前駆物質のハイドロガーネットの組成は $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{0.8}(\text{OH})_{8.8}$

(Y=2.2)である。ハイドロガーネットの合成法は、最初にカルシア源、アルミナ源、シリカ源をハイドロガーネットの組成、即ち、希望するY値のハイドロガーネットの組成に合わせて混合し、それに過剰の水を添加した混合物を調製する。

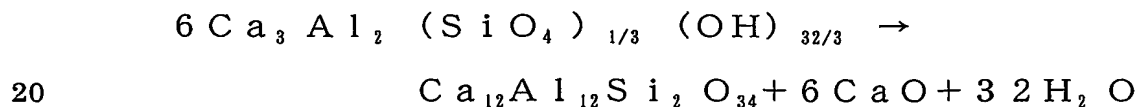
ここで、カルシア源には消石灰、生石灰、炭酸カルシウム、石膏等、アルミナ源にはカオリン、アルミナゾル、ペーマイト、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム等、シリカ源にはカオリン、シリカ、非晶質シリカ、珪藻土、ケイ砂、石英等を用いることができる。調製した混合物をオートクレーブにて100℃から200℃の温度で5時間以上、水熱処理を施すことによりハイドロガーネットが合成される。100℃以下の温度では反応が十分に進行せず、一方、200℃以上では余分な熱エネルギーを消費することになる。加熱時間は5時間より短くても良いが、結晶性の良いハイドロガーネットを得るには5時間以上が好適である。

更に、ハイドロガーネットを空気雰囲気にて700℃以上1200℃以下で加熱することにより新規活性酸素発現物質であるアルミノシリケートを得ることができる。700℃より低い温度で加熱すると熱分解が不十分であり好ましくない。また、それより高い温度で加熱しても良いが、余分な熱エネルギーを消費することになるので1200℃以下とする。上記方法で合成したハイドロガーネットを加熱することにより、本発明の新規活性酸素発現物質であるアルミノシリケートを得ることができる。一例として、 $X=4$  及び  $X=2$  の場合について示す。

$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{35}$  ( $X=4$ ) を合成するための前駆物質であるハイドロガーネットの組成式は  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{0.8}(\text{OH})_{8.8}$  ( $Y=2.2$ ) であり、その700℃での熱分解は、以下に示される。



また、 $X$  の中間値に相当する  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_2\text{O}_{34}$  ( $X=2$ ) を合成するための前駆物質であるハイドロガーネットの組成式は  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{1/3}(\text{OH})_{32/3}$  ( $Y=8/3$ ) であり、その700℃での熱分解は、以下に示される。



上記の反応式で得られる  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{35}$ 、 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_2\text{O}_{34}$  等が、本発明の新規活性酸素発現物質であるアルミノシリケートの一例である。本発明の新規活性酸素発現物質は、 $0 < X \leq 4$  の範囲で得られ、その前駆物質であるハイドロガーネットの熱分解により生成されるものである。なお、熱分解式から分かる通り、生石灰 ( $\text{CaO}$ ) が副生物として混在するが、生石灰は、活性酸素の発現及び包含には寄与

しない。CaOは、塩酸や硝酸等の希酸で溶解させることにより容易に除去することができる。

上記ハイドロガーネットの熱分解物、即ち、新規活性酸素発現物質であるアルミノシリケートが、スーパーオキシドアニオン ( $O_2^-$ ) 及び／又はパーオキシドアニオン ( $O_2^{2-}$ ) 等の活性酸素を包含又は吸蔵するか否かを調べる手段としては、ESR測定法あるいはラマン分光測定法がある。一例として、後記する実施例に示した  $Ca_{12}Al_{10}Si_4O_{35}$  の室温におけるESR及びラマン分光測定の結果を説明すると、まず、ESR測定結果を図1に示す。  $g_1 = 2.049$  mTに発現するスペクトルは、スーパーオキシドアニオンの存在を示す。図2は、室温におけるラマン分光測定結果を示す。ESR測定と同様に、スーパーオキシドアニオンの存在が  $1075\text{ cm}^{-1}$  のピークから確認される。

図1及び図2のいずれの結果も  $Ca_{12}Al_{10}Si_4O_{35}$  がスーパーオキシドアニオンを構造中に包含又は吸蔵していることを表している。

更に、 $Ca_{12}Al_{10}Si_4O_{35}$  のラマン分光測定結果より、明確なピークが  $1075\text{ cm}^{-1}$  のほかに  $853\text{ cm}^{-1}$  に認められる。前者はスーパーオキシドアニオン、後者はパーオキシドアニオン由来のピークに相当する。以上の結果は、本発明の新規活性酸素発現物質が、構造中にスーパーオキシドアニオン及びパーオキシドアニオンを包含又は吸蔵していることを結論する。

$Ca_{12}Al_{10}Si_4O_{35}$  の結晶構造を図3に示す。 $Ca_{12}Al_{10}Si_4O_{35}$  の構造は、立方晶系、格子定数： $a = 12.0116\text{ Å}$ 、空間群： $I^{-}43d$  である。その構造は、(Al、Si)  $O_4$  四面体がフレームワーク状に形成されたゼオライト様構造を有し、そのフレームワーク中の空隙（約  $4\text{ Å}$  程度の空間）に活性酸素の  $O_2^-$  及び  $O_2^{2-}$  が存在する。

本発明の新規活性酸素発現物質であるアルミノシリケートが包含又は吸蔵する活性酸素は、強い酸化力を有しており、400℃以上に加熱すると構造内部から排出され、化学反応等に寄与する。換言すると、本発明の新規活性酸素発現物質が包含又は吸蔵する活性酸素は、400℃以上の温度で移動可能である。例えば、新規活性酸素発現物質は、400～600℃の低い温度で揮発性有機化合物（VOCs）をCO<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>Oにまで完全酸化分解する能力を有する。このことから、本発明の活性酸素発現物質は、酸化触媒の有効成分として使用することができる。

無酸素雰囲気下で酸化分解反応を持続させると構造中の活性酸素は徐々に消費され、反応が長時間続くと活性酸素は消費されてしまい、それ以後は供給されなくなる。しかし、活性酸素が供給されなくなった後、新規活性酸素発現物質に空気あるいは酸素を供給すると、構造中に再び活性酸素が再生されて強い酸化能力が回復するという特異な性質を有する。実験による結果を図4に示す。したがって、VOCs等の酸化分解反応時に空気あるいは酸素を供給し続けるならば、新規活性酸素発現物質からの活性酸素供給は絶えることがない。

スーパーオキシドアニオン及びパーオキシドアニオンは、共に強い酸化作用を有することから、VOCs等の有害化学物質を分解することが可能であり、例えば、環境分野でこれらの有害化学物質を酸化分解する方法としての用途が期待される。更に、消費された活性酸素（スーパーオキシドアニオン及びパーオキシドアニオン）は、本発明の新規活性酸素発現物質の構造内で再生されるため、永久に使用できるという特長を有する。

以上の特長を有する本発明の新規活性酸素発現物質は、その製造法において粉末として得ることができる。粉末としての利用以外に、成形体としての利用では多くの利便性と新たな機能発現が期待される。成形体

の形状は使用目的に合わせて決定され、成形方法としてはセラミックス成形体の製造において使用される方法を用いることができる。成形体の形状は、例えば、顆粒、平板、柱状、円筒管、中空糸、モノリシス、ハニカムなどがあり、成形法としては、鑄込み成形、加圧成形、乾式CIP成形、射出成形、シート成形などを使用することができる。また、形状と共に成形体の緻密さ、あるいは多孔質化が求められ、成形時にはこれらも考慮して成形がなされることは当然のことである。一例として、各種成形体のうち、ペレット状及び平板状試料の酸化触媒機能について説明する。

- 10 本発明品の酸化触媒性能を調べる測定装置の概略を図5に示す。装置は、ガス供給部(1)、加熱部(2)、ガス分析部(3)から構成され、ガス供給部は酸化分解に供する炭化水素や助燃剤の空気あるいは酸素を供給し、加熱部は試料を充填した反応管を所定の温度に加熱し、ガス分析部は試料を通過した供給ガスの組成分析を行う。
- 15 形状に合わせて変えてあり、その概略の一例を図6に示す。粉末、ペレット状及び顆粒状試料(4)については、シリカガラス製反応管(5)の中央に充填し、その両端をロックウール(6)で押さえて固定する。平板状試料(7)については、平板の両端をシール剤を介してシリカガラス管(8)で押さえ、平板状試料にシリカガラス管を張り付けて固定する。
- 20

粉末及び成形体の酸化触媒機能をプロピレン、ベンゼン、メタンについて調べると、いずれの炭化水素も400℃以上の温度で分解することが認められる。

- 更に、本発明の新規活性酸素発現物質のイオン導電体としての機能について、説明する。粉末状の本発明品、 $\text{Ca}_{12}(\text{Al}_{14-X}\text{Si}_X)\text{O}_{33+0.5X}$  ( $0 < X \leq 4$ ) に導電材及び結着剤を混合し、ペースト状の合材
- 25

を調製し、これをアルミニウム箔製集電体表面に塗布して電極とした。

導電材は、電気伝導性を確保するためのものであり、例えば、カーボンブラック、アセチレンブラック、黒鉛などの1種又は2種以上を混合したものを用いることができる。結着剤は、粉末状の本発明品及び導電材

5 粒子を繋ぎ止めるためのものであり、例えば、テフロン（登録商標）、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ素ゴムなどを用いることができる。本発明品が塗布された電極をセパレーター（不織布）を介してリチウム金属と対向させ、例えば、リチウム塩を含む有機溶媒中で電極とリチウム金属間に4.5 Vまで0.1 mA/cm<sup>2</sup>で  
10 定電流を一定時間流した後、本発明品を回収し、洗浄してその組成を調べると、 $Li_yCa_{12}(Al_{14-x}Si_x)O_{33+0.5x}$ （ただし、 $0 < y \leq 30$ ）であり、これから、本発明品は、リチウムイオンが挿入される特性を有することが確認される。

本発明は、活性酸素（スーパーオキシド： $O_2^-$ 、パーオキシド  
15 :  $O_2^{2-}$ ）をカプセル化したゼオライト様構造を有するアルミノシリケート、即ち、新規活性酸素発現物質及びその成形体に係るものであり、本発明により、（1）構造中に包含あるいは吸蔵された活性酸素により炭化水素酸化反応（例えば、エポキシ化、完全酸化、部分酸化、カップリング）が生じ、本発明の新規活性酸素発現物質は、環境、エネルギー  
20 、化学工業（製造プロセス）等、広い分野で利用される、（2）本発明の無機化合物の成形体は、例えば、二輪車の排ガス浄化用触媒、二次電池の固体電解質、及び酸素吸蔵担体などとして有用である、という効果が奏される。

25 次に、本発明の第2の態様について更に詳細に説明する。

本発明の新規触媒は、アルミノシリケートを担体として、例えば、担

持法で酸化コバルトの微粒子をアルミノシリケート表面に担持して作製することができる。なお、上記アルミノシリケートは、 $\text{Ca}_{12}(\text{Al}_{14-x}\text{Si}_x)\text{O}_{33+0.5x}$ の組成式を有し、組成式中のX値は $0 \leq X \leq 4$ の範囲である。担持法とは、例えば、硝酸コバルト水溶液にアルミノシリ

5 ケートを浸漬し、蒸発乾固する。得られる粉末状物質を $600^\circ\text{C}$ 以上で加熱すると、アルミノシリケート表面に担持された硝酸コバルトは分解して酸化コバルトに変化し、酸化コバルト担持アルミノシリケート触媒ができ上がる。本発明の方法では、酸化コバルトを、例えば、酸化ニッケル、酸化鉄など他の金属酸化物で代替することもできる。

- 10 更に、本発明の新規触媒は、前駆物質としてコバルト含有ハイドロガーネットを水熱法にて合成し、それを $300^\circ\text{C}$ 以上で加熱することにより得られ、その化学組成は $(\text{Ca}_{3-y}\text{Co}_y)\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-z}(\text{OH})_{4z}$ と表記される。なお、本発明の新規触媒は、組成式中のY値が $0 < Y \leq 0.10$ 、Z値が $0 \leq Z \leq 2.2$ の範囲であることを特徴とする。また、本発明の新規触媒は、酸化触媒等に利用できる。
- 15

- 本発明の酸化コバルト担持アルミノシリケート触媒は、予めハイドロガーネットの構成元素である $\text{Ca}^{2+}$ イオンの一部を $\text{Co}^{2+}$ イオンで置換したコバルト含有ハイドロガーネットを合成し、それを加熱分解して製造される。以下の説明の理解を深めるために、最初に、ハイドロガー
- 20 ャネットについて説明する。ハイドロガーネットは、ガーネット構造を有しており、その組成式は $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-y}(\text{OH})_{4y}$ で示される。組成式中のY値は $0 \leq Y \leq 3$ の任意の値をとる。ハイドロガーネットの組成式は、Y値により異なり、例えば、 $Y=0$ の場合は $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ 、 $Y=1.5$ の場合は $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{1.5}(\text{OH})_6$ 、 $Y=2.2$ の場合は $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{0.8}(\text{OH})_{8.8}$ 、 $Y=3$ の場合は $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ である。ハイドロガ
- 25

ーネットの構造に占める $\text{Ca}^{2+}$ イオンは、イオン半径の近い他の陽イオンと置換可能であり、例えば、 $\text{Co}^{2+}$ イオンと置換させることができる。

$\text{Ca}^{2+}$ 及び $\text{Co}^{2+}$ イオンのイオン半径は、それぞれ0.112 nm及び0.090 nmであり、後者の方が僅かに小さい。したがって、 $\text{Ca}^{2+}$ イオンが $\text{Co}^{2+}$ イオンと置換したとすれば、ハイドロガーネットの格子定数は若干小さくなる。 $\text{Ca}^{2+}$ イオンに対する $\text{Co}^{2+}$ イオンの置換量には限界が有ることから、実験からその限界値を求めた結果、 $\text{Co}/\text{Ca} = 0.0344$  ( $= 0.10 / 2.90$  モル比)であった。 $\text{Co}/\text{Ca} = 0.0344$  モル比のとき、ハイドロガーネットの組成式は、 $(\text{Ca}_{2.9} \text{Co}_{0.1}) \text{Al}_2 (\text{SiO}_4)_{3-Y} (\text{OH})_{4Y}$  である。コバルトの添加量は増えても良いが、後述するように、触媒活性が低下するため、 $\text{Co}/\text{Ca} = 0.0344$  モル比以上の過剰なコバルトは加えない方が得策である。

本発明の酸化コバルト担持アルミノシリケート触媒の製造方法を以下に示す。しかし、これにより、本発明の酸化コバルト担持アルミノシリケート触媒の製造方法が限定されるものではない。酸化コバルト担持アルミノシリケート触媒の前駆物質となるコバルト含有ハイドロガーネットの合成法は、最初に、コバルト源、カルシア源、アルミナ源、シリカ源をハイドロガーネットの組成、即ち、希望するX及びY値のコバルト含有ハイドロガーネットの組成に合わせて混合し、それに過剰の水を添加した混合物を調製する。ここで、コバルト源には水酸化コバルト、酸化コバルト等、カルシア源には消石灰、生石灰、炭酸カルシウム、石膏等、アルミナ源にはカオリン、アルミナゾル、ベーマイト、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム等、シリカ源にはカオリン、シリカ、非晶質シリカ、珪藻土、ケイ砂、石英等を用いることができる。しかし、こ



れらに制限されるものではなく、これらと同効のものであれば同様に使用することができる。なお、コバルトとカルシウムの合計値は、コバルト含有ハイドロガーネットの組成式  $(Ca_{3-x}Co_x)Al_2(SiO_4)_{3-y}(OH)_y$  中の「3」になるようにする。好適には  $0 < x \leq 0$

5 . 10 とする。また、Y 値は  $0 \leq Y \leq 2$  の範囲が好適である。

調製した混合物をオートクレーブにて  $100^\circ\text{C}$  から  $200^\circ\text{C}$  の温度で 5 時間以上、水熱処理を施すことによりコバルト含有ハイドロガーネットが合成される。 $100^\circ\text{C}$  以下の温度では反応が十分に進行せず、一方、 $200^\circ\text{C}$  以上では余分な熱エネルギーを消費することになるため、  
10  $100 \sim 200^\circ\text{C}$  が好適である。加熱時間は 5 時間より短くても良いが、結晶性の良いコバルト含有ハイドロガーネットを得るには 5 時間以上が好適である。更に、コバルト含有ハイドロガーネットを空気雰囲気にて  $300^\circ\text{C}$  以上、 $1000^\circ\text{C}$  以下の温度範囲で加熱することにより酸化コバルトが高分散化した酸化コバルト担持アルミノシリケート触媒を製造  
15 することができる。 $300^\circ\text{C}$  より低い温度で加熱した場合は、コバルト含有ハイドロガーネットの分解が十分でなく、 $1000^\circ\text{C}$  より高い温度で加熱しても良いが、省エネルギーの観点から必要ない。

なお、置換に用いるイオンはコバルトに限る必要はなく、他のイオンであっても置換可能なイオンであれば使用できる。結晶構造中に金属イ  
20 オンを置換させ、熱分解により触媒粒子が高分散化した高性能触媒を合成することができることはよく知られている。こうした触媒の製造方法は、層状複水酸化物 (LDH) を触媒前駆体とした例で実証済みの技術であるが (例えば、F. Cavani, F. Trifiro and A. Vaccari, Catal. Today, Vol.11 (1991) p.173、B. Chen and J. L. Falconer, J. Catal., Vol.144 (1993) p.214、S. Velu, R. Veda, A Ramani, B. M. Chenda and S. Sivasanker, Chem. Commun., (1997) p.2107、S. Velu, K.  
25

Suzuki, M. P. Kapoor, F. Ohashi and T. Osaki, Appl. Catal. A, Vol. 213 (2001) p.47、S. Velu, K. Suzuki and T. Osaki, Catal. Lett., Vol. 69 (2000) p.43)、ガーネット構造を有するコバルト含有ハイドロガーネットを触媒前駆体とした本発明の触媒及びその製造方法は、本  
5 発明者等が初めて見出したものである。

次に、本発明の方法において、 $Y=2$  のハイドロガーネットを一  
例として、当該ハイドロガーネット中に  $Co^{2+}$  イオンが置換し得る量に  
ついて説明する。 $Co/ Ca$  比を 0 から 0.0714 まで変えて上記方  
法で合成したコバルト含有ハイドロガーネットの XRD 測定結果を図 8  
10 に示す。なお、図 8 中の白丸 (○) はハイドロガーネット ( $Ca_3 Al_2 (SiO_4)_{0.8} (OH)_{8.8}$ )、黒丸 (●) はコバルト含有ハイド  
ロガーネット ( $(Ca_{3-x} Co_x) Al_2 (SiO_4)_{0.8} (OH)_{8.8}$ )、三角 (△) は酸化コバルト ( $Co_3 O_4$ ) 由来の回折ピークであ  
る。コバルト未添加 ( $Co/ Ca=0$ ) の試料はハイドロガーネットの  
15 みが合成される。カルシウムの一部がコバルトで置換される ( $Co/ Ca=0.0169$ ) と、格子定数が小さくなるために回折線角度が高角  
側にシフトし、コバルト含有ハイドロガーネットの生成が確認される。  
コバルト添加量が  $Co/ Ca=0.0380$  まで増えると、置換できな  
い酸化コバルトが析出してくる。

したがって、コバルトが置換し得る量は、 $Co/ Ca=0.0344$   
20 が限界である。このときの組成式は前述した通り、( $Ca_{2.9} Co_{0.1}$ )  
 $Al_2 (SiO_4)_{0.8} (OH)_{8.8}$  である。図 8 の結果を整理して  
、格子定数と  $Co/ Ca$  比の関係を図 9 に示す。 $Co/ Ca$  比が 0 から  
0.0344 までは格子定数が 1.2408 nm から 1.2313 nm  
25 まで次第に減少し、その後は 0.0714 まで 1.2313 nm で変わ  
らなかった。このことは、 $Co^{2+}$  イオンの置換が  $Co/ Ca=0 \sim 0.$

0.344までは添加した $\text{Co}^{2+}$ イオンの全量が行われ、それ以上、即ち、 $\text{Co}/\text{Ca} > 0.344$ の置換は行われなことを意味している。以上の結果をまとめて表1に示す。

表 1

コバルト含有ハイドロガーネット $[(\text{Ca}_{3-x}\text{Co}_x)\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{0.8}(\text{OH})_{8.8}]$ :  $0 \leq x \leq 0.10$ の格子定数

Co/Ca	X	組成式	a/nm	V/nm <sup>3</sup>
0	0	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{0.8}(\text{OH})_{8.8}$	1.24078(15)	1.910
0.0101	0.03	$(\text{Ca}_{2.97}\text{Co}_{0.03})\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{0.8}(\text{OH})_{8.8}$	1.23563(6)	1.886
0.0169	0.05	$(\text{Ca}_{2.95}\text{Co}_{0.05})\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{0.8}(\text{OH})_{8.8}$	1.23263(6)	1.872
0.0204	0.06	$(\text{Ca}_{2.94}\text{Co}_{0.06})\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{0.8}(\text{OH})_{8.8}$	1.23231(7)	1.871
0.0238	0.07	$(\text{Ca}_{2.93}\text{Co}_{0.07})\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{0.8}(\text{OH})_{8.8}$	1.23196(6)	1.869
0.0273	0.08	$(\text{Ca}_{2.92}\text{Co}_{0.08})\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{0.8}(\text{OH})_{8.8}$	1.23162(12)	1.868
0.0309	0.09	$(\text{Ca}_{2.91}\text{Co}_{0.09})\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{0.8}(\text{OH})_{8.8}$	1.23141(13)	1.867
0.0344	0.10	$(\text{Ca}_{2.90}\text{Co}_{0.10})\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{0.8}(\text{OH})_{8.8}$	1.23131(10)	1.866

5

更に、 $(\text{Ca}_{2.9}\text{Co}_{0.1})\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{0.8}(\text{OH})_{8.8}$ の加熱温度と生成物の関係をXRD測定にて調べたところ、室温から300℃までは $(\text{Ca}_{2.9}\text{Co}_{0.1})\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{0.8}(\text{OH})_{8.8}$ のまま変化しなかったが、350℃で加熱するとアルミノシリケート水酸化物 $(\text{Ca}_{12}\text{Al}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{32}(\text{OH})_6)$ 、生石灰 $(\text{CaO})$ 及び酸化コバルト $(\text{Co}_3\text{O}_4)$ に変化した。350℃以上の加熱での生成物は、いずれもアルミノシリケート水酸化物、生石灰及び酸化コバルトであった。700℃以上で加熱するとアルミノシリケート水酸化物が更に脱水して無水のアルミノシリケート $(\text{Ca}_{12}\text{Al}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{35})$ となった。

10

15

$\text{Co}/\text{Ca}$ 比が0.0169、0.0238、0.0344、0.0714と異なる4種類のコバルト含有ハイドロガーネットを合成し、4

0 0℃で加熱した後の比表面積、酸化コバルトの粒子径を表2に示す。  
 比表面積は $\text{Co}/\text{Ca}=0.0344$ のハイドロガーネットが $6.5 \text{ m}^2/\text{g}$   
 2 /gで最も大きく、その他のハイドロガーネットでは $2 \sim 3 \text{ m}^2/\text{g}$   
 程度であった。比表面積は、なるべく大きい方が触媒活性にとって良い  
 5 。一方、酸化コバルトの粒子径は $\text{Co}/\text{Ca}=0.0169 \sim 0.0344$   
 のコバルト含有ハイドロガーネットで $250 \sim 275 \text{ \AA}$ とほぼ同程  
 度であり、 $\text{Co}/\text{Ca}=0.0714$ のそれで $850 \text{ \AA}$ へと大きくなっ  
 た。酸化コバルトの粒子径が大きくなることは、分散度の低下、即ち、  
 触媒活性の低下に繋がるために好ましくなく、なるべく小さな粒子径の  
 10 酸化コバルトが求められる。

表 2

Co/Ca比が0.0169、0.0238、0.0344、0.0714と異なる4種類のコバルト含有  
 ハイドロガーネットの400℃加熱後の比表面積及び酸化コバルト粒子径

Co/Ca	0.0169	0.0238	0.0344	0.0714
X	0.05	0.07	0.10	-
比表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )	1.9	2.8	6.5	2.9
$\text{Co}_3\text{O}_4$ 粒子径( $\text{\AA}$ )	250	260	275	850

次に、 $\text{Co}/\text{Ca}=0.0344$ のコバルト含有ハイドロガーネット  
 15 の加熱温度と比表面積及び酸化コバルト粒子径の関係を表3に示す。比  
 表面積は、 $350$ 及び $400^\circ\text{C}$ で加熱した後で $5.7$ 及び $6.5 \text{ m}^2/\text{g}$   
 gとほぼ同じ大きさを示したが、 $450^\circ\text{C}$ 以上で加熱した後のそれは次  
 第に小さくなった。一方、酸化コバルト粒子径は、 $350$ 及び $400^\circ\text{C}$   
 で加熱した後で $260$ 及び $275 \text{ \AA}$ とほぼ同じ大きさを示したが、 $45$   
 20  $0^\circ\text{C}$ 以上で加熱した後のそれは $447 \text{ \AA}$ から次第に大きくなった。以上  
 の結果は、酸化コバルト担持アルミノシリケート触媒の製造には、 $\text{Co}$   
 $\text{Co}/\text{Ca}=0.0344$ 、加熱温度 $=400^\circ\text{C}$ 以下、が好適であることを

意味している。

表 3

Co/Ca=0.0344のコバルト含有ガイドロガーネットの加熱温度と比表面積及び酸化コバルト粒子径

加熱温度(°C)	350	400	450	500	600
比表面積(m <sup>2</sup> /g)	5.7	6.5	4.2	3.5	2.4
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 粒子径(Å)	260	275	447	489	856

5 次に、酸化コバルト担持アルミノシリケート触媒の触媒活性を調べる方法について説明する。反応装置としては、常圧小型固定床流通式反応装置を使用し、触媒粒子径=300~500 μm、反応温度=室温~500℃、反応ガス=プロピレン、ベンゼン、トルエンの3種類、反応ガス濃度=1000 ppm、流通ガス=空気、ガス流量=100 ml/min、空間速度=10000 h<sup>-1</sup>、ガス分析=ガスクロマトグラフィー

10 (充填剤: Porapak P、5A molecular sieve、活性炭、カラム: 2m×3)で行った。図10に、400℃加熱で製造した酸化コバルト担持アルミノシリケート触媒を用いた場合の、プロピレン、ベンゼン、トルエンの各反応ガスの分解率、比表面積とCo/Ca比の関係を

15 示す。分解率は比表面積と良い相関が認められ、いずれの反応ガスもCo/Ca=0.0344の触媒((Ca<sub>2.9</sub>Co<sub>0.1</sub>)Al<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>0.8</sub>(OH)<sub>8.8</sub>)で最高の分解率を示した。

(Ca<sub>2.9</sub>Co<sub>0.1</sub>)Al<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>0.8</sub>(OH)<sub>8.8</sub>を触媒に

20 用い、反応温度を変えてプロピレンの酸化分解を行った結果を図11に示す。反応温度が200℃で2%の分解率を示し、分解率は温度の上昇と共に向上し、325℃で100%に達した。分解後の生成物は、CO<sub>2</sub>のみであった。なお、H<sub>2</sub>Oは生成するものの分析をしていない。一方、Coで置換されていない触媒、即ち、アルミノシリケートの触媒活

性は、反応温度が 3 2 5℃でも分解率はゼロであり、4 0 0℃で 2 %の分解率を示し、6 2 5℃で 1 0 0 %に達した。なお、触媒を使用せず、自己燃焼実験を行ったところ、プロピレンは 6 0 0℃以上に加熱して初めて燃焼した。以上の結果は、アルミノシリケートを触媒として使用する  
5 ることにより燃焼温度を低下させることが可能となり、更に、C aの一部をC oで置換することによりアルミノシリケートの触媒活性は、2 0 0℃程度向上することを意味し、本発明は、これらの酸化分解反応の一層の低温化を実現することを可能とするものである。本発明の触媒は、揮発性有機化合物、炭化水素等の被処理物を酸化分解する酸化触媒とし  
10 て有用である。

以上の特長を有する酸化コバルト担持アルミノシリケート触媒は、その製造法において粉末として得ることができる。粉末としての利用以外に、成形体としての利用は多くの利便性と新たな機能発現が期待される。成形体の形状は使用目的に合わせて決定され、成形方法はセラミック  
15 ス成形体の製造において使用される方法で行うことができる。成形体の形状は、例えば、ペレット、顆粒、平板、柱状、円筒管、中空糸、モノリシス、ハニカムなどがあり、成形法には、鑄込み成形、加圧成形、乾式C I P成形、射出成形、シート成形などを使用することができる。また、形状と共に成形体の緻密さ、あるいは多孔質化が求められ、成形時  
20 にはこれらも考慮して成形がなされることは当然のことである。

本発明品の酸化触媒性能を調べる測定装置の一例の概略を図 1 2 に示す。装置は、ガス供給部（1）、加熱部（2）、ガス分析部（3）から構成され、ガス供給部は酸化分解に供する炭化水素や助燃剤の空気あるいは酸素を供給し、加熱部は試料を充填した反応管を所定の温度に加熱  
25 し、ガス分析部は試料を通過した供給ガスの組成分析を行う。反応管は試料の形状に合わせて変えてあり、その概略の一例を図 1 3 に示す。粉

末、ペレット状及び顆粒状試料（４）については、シリカガラス製反応管（５）の中央に充填し、その両端をロックウール（６）で押さえて固定する。平板状試料（７）については、平板の両端をシール剤を介してシリカガラス管（８）で押さえ、平板状試料にシリカガラス管を張り付けて固定する。

成形体とした酸化コバルト担持アルミノシリケート触媒機能を、例えば、プロピレン、ベンゼン、トルエンについて調べたると、いずれの炭化水素も 200℃以上の温度で分解することが認められ、その分解率は粉末状でのそれと同等である。

- 10 本発明は、酸化コバルト担持アルミノシリケート触媒及びその製造法に係り、本発明により、１）従来の酸化あるいは燃焼触媒に比べて更に高活性な触媒を提供することができる、２）アルミノシリケートの構造中に包含又は吸蔵される活性酸素の作用により、従来の触媒に比べて低い温度で更に高い酸化能力を発揮できる、３）300℃以上、1000
- 15 1000℃以下の低い温度条件で、簡便なプロセスで酸化コバルト担持アルミノシリケート触媒を製造することができる、４）揮発性有機化合物等を酸化分解する方法として有用である、という格別の効果が奏される。

#### 図面の簡単な説明

- 20 図１は、 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{35}$ の室温におけるESR測定結果を示す。

図２は、 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{35}$ の室温におけるラマン分光測定結果を示す。

図３は、 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{35}$ の結晶構造を示す。

- 25 図４は、 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{35}$ を触媒とした窒素雰囲気（a）でのプロピレン分解率と反応時間の関係を示す。（反応開始220分後に空

気を導入（b）し、 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{35}$ 中の消費された活性酸素を再生した後、再度、窒素雰囲気でのプロピレン酸化分解を実施）

図5は、酸化触媒性能を調べる測定装置の概略図を示す。

図6は、反応管の形状の概略図を示す。

- 5 図7は、窒素雰囲気におけるプロピレン分解実験後の $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{35}$ のラマン分光測定結果を示す。

図8は、 $\text{Co}/\text{Ca}$ 比を0から0.0714まで変えて合成したコバルト含有ハイドロガーネットのXRD測定結果を示す。

- 図9は、 $\text{Co}/\text{Ca}$ 比を0から0.0714まで変えて合成したコバルト含有ハイドロガーネットの格子定数と $\text{Co}/\text{Ca}$ 比の関係を示す。
- 10

図10は、酸化コバルト担持アルミノシリケート触媒を用い、反応温度300℃におけるプロピレン（○）、ベンゼン（■）、トルエン（▲）の各反応ガスの分解率、比表面積（◆）及び $\text{Co}/\text{Ca}$ 比の関係を示す。

- 15 図11は、 $(\text{Ca}_{2.9}\text{Co}_{0.1})\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{0.8}(\text{OH})_8$ を触媒に用い、反応温度を変えてプロピレンの酸化分解を行った結果を示す。

図12は、酸化触媒性能を調べる測定装置の概略図を示す。

図13は、反応管の形状の概略図を示す。

- 20 図14は、 $(\text{Ca}_{2.9}\text{Co}_{0.1})\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{0.8}(\text{OH})_8$ を触媒に用い、反応温度を変えてベンゼンの酸化分解を行った結果を示す。

- 図15は、 $(\text{Ca}_{2.9}\text{Co}_{0.1})\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{0.8}(\text{OH})_8$ を触媒に用い、反応温度を変えてトルエンの酸化分解を行った結果を示す。
- 25



## 符号の説明

## (図 5 の符号)

- 1 ガス供給部
- 2 加熱部
- 5 3 ガス分析部

## (図 6 の符号)

- 4 粉末、ペレット状及び顆粒状試料
- 5 シリカガラス製反応管
- 6 ロックウール
- 10 7 平板状試料
- 8 シリカガラス管

## (図 1 2 の符号)

- 1 ガス供給部
- 2 加熱部
- 15 3 ガス分析部

## (図 1 3 の符号)

- 4 粉末、ペレット状及び顆粒状試料
- 5 シリカガラス製反応管
- 6 ロックウール
- 20 7 平板状試料
- 8 シリカガラス管

## 発明を実施するための最良の形態

次に、実施例により本発明の第 1 の態様を具体的に説明するが、本発  
25 明は以下の実施例により何ら限定されるものではない。

## 実施例 1

カルシア源として消石灰 0.77 g、アルミナ源としてアルミナゾル ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  としての含有量; 20%) 1.8 g、シリカ源として非晶質シリカ 0.21 g を秤量し、全容積が 14.6 ml になるように水を添加して混合物 (懸濁液) を調製した。懸濁液を容量 25 ml のオート  
5 クレープに入れ、25 rpm で攪拌しながら 200℃、15 時間加熱した。その後、室温まで放冷し、ろ過、乾燥することにより  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{0.8}(\text{OH})_{8.8}$  の組成式で表されるハイドロガーネットを合成した。本ハイドロガーネットを空気雰囲気下の電気炉で 700℃、5 時間加熱することにより新規活性酸素発現物質である  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{35}$  を合成した。本製造法による  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{35}$  の室温  
10 における ESR 及びラマン分光測定の結果を図 1 及び図 2 に示す。前述したように、 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{35}$  は、活性酸素を構造中に包含又は吸蔵していることが確認された。

## 15 実施例 2

粒径 300~500  $\mu\text{m}$  のペレットに成形した  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{35}$  の 1.0 g を電気炉に設置された石英ガラス製反応管に充填し、反応管温度を 200~900℃の希望する温度にした。空気とプロピレンの混合ガスを流量 100 ml/min で反応管に導入した。なお、プロピ  
20 レン濃度は 1000 ppm とした。反応管の出口ガスをガスクロマトグラフィーに導入し、ガス分析を行った。200~375℃ではプロピレンの分解は確認されず、400℃で 2% の分解率が認められ、分解率は、反応温度が高くなると共に上昇し、500℃で 50%、550℃で 95%、600℃以上で 100% であった。プロピレンが分解して生成す  
25 るガスは、 $\text{CO}_2$  及び  $\text{H}_2\text{O}$  のみであり、プロピレンの酸化分解反応が起きていることが示された。

## 実施例 3

粒径  $300 \sim 500 \mu\text{m}$  のペレットに成形した  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{35}$  の  $1.0 \text{ g}$  を電気炉に設置された石英ガラス製反応管に充填し、反応管温度を  $200 \sim 900^\circ\text{C}$  の希望する温度にした。空気とベンゼンの混合ガスを流量  $100 \text{ ml/min}$  で反応管に導入した。なお、ベンゼン濃度は  $1000 \text{ ppm}$  とした。反応管の出口ガスをガスクロマトグラフィーに導入し、ガス分析を行った。 $200 \sim 400^\circ\text{C}$  でベンゼンの分解は確認されず、 $425^\circ\text{C}$  で  $3\%$  の分解率が認められ、分解率は、反応温度が高くなると共に上昇し、 $450^\circ\text{C}$  で  $10\%$ 、 $500^\circ\text{C}$  で  $37\%$ 、 $550^\circ\text{C}$  で  $86\%$ 、 $600^\circ\text{C}$  で  $98\%$ 、 $625^\circ\text{C}$  以上で  $100\%$  であった。ベンゼンが分解して生成するガスは、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$  及び  $\text{H}_2\text{O}$  のみであり、ベンゼンの酸化分解反応が起きていることが示された。

## 15 実施例 4

粒径  $300 \sim 500 \mu\text{m}$  のペレットに成形した  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{35}$  の  $1.0 \text{ g}$  を電気炉に設置された石英ガラス製反応管に充填し、反応管温度を  $600^\circ\text{C}$  とした。窒素とプロピレンの混合ガスを流量  $50 \text{ ml/min}$  で反応管に導入した。なお、プロピレン濃度は  $100 \text{ ppm}$  とした。反応管の出口ガスをガスクロマトグラフィーに導入し、ガス分析を行った。プロピレン分解率と反応時間の関係を測定した。その結果を図 4 に示す。初期における分解率は、 $80\%$  が得られたが、時間と共に減少し、 $120$  分後には  $0\%$  となり、それ以降はプロピレンの酸化分解は起こらなかった。図 7 は、各反応時間における窒素雰囲気中のプロピレン分解後に得られた  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{35}$  中の活性酸素のラマン分光結果を示す。プロピレンの燃焼に伴って構造中の活性酸素が減少する

。更に、活性酸素を失った  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{35}$  を、 $400^\circ\text{C}$  以上で空気に曝すことにより構造中に活性酸素が再生されることが確認された。酸化反応によって消費された格子中の活性酸素は、再度、空気中の酸素を取り込み、活性酸素として再生され、プロピレンを燃焼し続けられることが示された。

#### 実施例 5

直径  $10\text{ mm}$ 、厚み  $2.0\text{ mm}$  の平板状多孔質板に成形した  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{35}$  を直径  $10\text{ mm}$  の石英ガラス製反応管に挟み、電気炉に設置した後、試料温度を  $200 \sim 700^\circ\text{C}$  の希望する温度にした。空気とプロピレンの混合ガスを流量  $30\text{ ml/min}$  で反応管に導入した。なお、プロピレン濃度は  $500\text{ ppm}$  とした。反応管の出口ガスをガスクロマトグラフィーに導入し、ガス分析を行った。 $200 \sim 375^\circ\text{C}$  ではプロピレンの分解は確認されず、 $400^\circ\text{C}$  で  $3\%$  の分解率が認められ、分解率は、反応温度が高くなると共に上昇し、 $500^\circ\text{C}$  で  $60\%$ 、 $600^\circ\text{C}$  以上で  $100\%$  であった。プロピレンが分解して生成するガスは、 $\text{CO}_2$  及び  $\text{H}_2\text{O}$  のみであり、成形体においてもプロピレンの酸化分解反応が起きていることが示された。

#### 実施例 6

実施例 5 と同じ測定条件で、ガス種をメタンに替えて測定した。反応温度が  $450^\circ\text{C}$  から分解が始まり、その後、反応温度とメタン分解率の関係は  $500^\circ\text{C}$  で  $5\%$ 、 $600^\circ\text{C}$  で  $45\%$ 、 $700^\circ\text{C}$  で  $100\%$  であった。

#### 実施例 7

$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{35}$  の 70 重量部に導電材としてケッチエンブラ  
 ックを 25 重量部、結着剤としてテフロン（登録商標）を 5 重量部混合  
 し、合材を調製した。合材を厚さ  $22\ \mu\text{m}$  のアルミニウム箔集電体の表  
 面に加圧成形し、厚さが  $50\ \mu\text{m}$  となるシートを作製し、次いで、この  
 5 シートを直径  $15\ \text{mm}$  に打ち抜いた円盤型の電極を作製した。この電極  
 に、厚さ  $0.1\ \text{mm}$ 、直径  $15\ \text{mm}$  のリチウム金属を対向させ、電極と  
 リチウム金属の間に厚さ  $100\ \mu\text{m}$  の不織布をセパレーターとして設置  
 した。電解液には、1 モルの  $\text{LiPF}_6$  をエチレンカーボネイトとジエ  
 チルカーボネートを体積比で 3 : 7 で混合した溶媒に溶解したものを用  
 いた。これらをテフロン（登録商標）板に挟んだセルを作製し、4.5  
 10 V まで  $0.1\ \text{mA}/\text{cm}^2$  で電流を流した後、電極を回収した。ジエチ  
 ルカーボネートで洗浄した電極材の組成分析を行った結果、 $\text{Li}_{30}\text{Ca}_{12}$   
 $(\text{Al}_{14-x}\text{Si}_x)\text{O}_{33+0.5x}$  であった。

15 次に、実施例により本発明の第 2 の態様を具体的に説明するが、本発  
 明は、以下の実施例により何ら限定されるものではない。

#### 実施例 8

カルシア源として消石灰  $0.77\ \text{g}$ 、コバルト源として水酸化コバル  
 ト ( $\text{Co}(\text{OH})_2$ )  $0.033\ \text{g}$ 、アルミナ源としてアルミナゾル ( $\text{Al}_2\text{O}_3$   
 20 としての含有量 ; 20 %)  $1.8\ \text{g}$ 、シリカ源として非晶質  
 シリカ  $0.21\ \text{g}$  を秤量し、全容積が  $14.6\ \text{ml}$  になるように水を添  
 加して混合物（懸濁液）を調製した。懸濁液を容量  $25\ \text{ml}$  のオートク  
 レーブに入れ、 $25\ \text{rpm}$  で攪拌しながら  $200^\circ\text{C}$ 、15 時間加熱した  
 。その後、室温まで放冷し、ろ過、乾燥することにより ( $\text{Ca}_{2.9}\text{Co}_{0.1}$ )  
 25  $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{0.8}(\text{OH})_{8.8}$  の組成式で表されるコバル  
 ト含有ハイドロガーネットを合成した。次いで、上記 ( $\text{Ca}_{2.9}\text{Co}_{0.1}$

1)  $Al_2(SiO_4)_{0.8}(OH)_{8.8}$  の組成式のコバルト含有ハイ  
ドロガーネットを  $400^\circ\text{C}$ 、5 時間加熱し、酸化コバルト担持アルミノ  
シリケート触媒を合成した。

次に、酸化コバルト担持アルミノシリケート触媒を用い、反応温度を  
5 変えてプロピレンの酸化分解を行った結果を図 11 に示す。触媒反応実  
験は、以下の内容で行った。反応装置としては、常圧小型固定床流通式  
反応装置を使用し、触媒粒子径 =  $300 \sim 500 \mu\text{m}$ 、反応温度 = 室温  
～  $500^\circ\text{C}$ 、反応ガス濃度 =  $1000 \text{ ppm}$ 、流通ガス = 空気、ガス流  
量 =  $100 \text{ ml/min}$ 、空間速度 =  $10000 \text{ h}^{-1}$ 、ガス分析 = ガス  
10 クロマトグラフィー（充填剤：Porapak P、5 Å mol sieve、活性炭、カラム： $2 \text{ m} \times 3$ ）で行った。結果は、反応温度が  $200^\circ\text{C}$  で 2 % の分解率を示し、分解率は温度の上昇と共に向上し、 $325^\circ\text{C}$  で 100 % に達した。分解後の生成物は、 $\text{CO}_2$  のみであった。な  
お、 $\text{H}_2\text{O}$  は生成するものの分析をしていない。

15

#### 実施例 9

実施例 8 に記載の方法で合成した酸化コバルト担持アルミノシリケート  
触媒を用い、実施例 8 に記載の方法で触媒実験を行った。反応温度を  
変えてベンゼンの酸化分解を行った結果を図 14 に示す。反応温度が  $200^\circ\text{C}$  で 0 %、 $225^\circ\text{C}$  で 13 % の分解率を示し、分解率は温度の上昇  
20 と共に向上し、 $300^\circ\text{C}$  で 100 % に達した。分解後の生成物は、 $\text{CO}_2$  のみであった。なお、 $\text{H}_2\text{O}$  は生成するものの分析をしていない。

#### 実施例 10

25 実施例 8 に記載の方法で合成した酸化コバルト担持アルミノシリケート  
触媒を用い、実施例 8 に記載の方法で触媒実験を行った。反応温度を

変えてトルエンの酸化分解を行った結果を図 15 に示す。反応温度が 25℃で 0%、250℃で 25%の分解率を示し、分解率は温度の上昇と共に向上し、325℃で 100%に達した。分解後の生成物は、CO<sub>2</sub> 及びベンゼンであった。なお、H<sub>2</sub>O は生成するものの分析をしていない。

#### 産業上の利用可能性

以上詳述したように、本発明は、活性酸素（スーパーオキシド： $O_2^-$ 、パーオキシド： $O_2^{2-}$ ）をカプセル化したゼオライト様構造を有するアルミノシリケート、即ち、新規活性酸素発現物質及びその成形体に係るものであり、構造中に包含あるいは吸蔵された活性酸素により炭化水素酸化反応（例えば、エポキシ化、完全酸化、部分酸化、カップリング）が生じ、本発明の新規活性酸素発現物質は、環境、エネルギー、化学工業（製造プロセス）等、広い分野で利用される。また、本発明の無機化合物の成形体は、例えば、二輪車の排ガス浄化用触媒、二次電池の固体電解質、及び酸素吸蔵担体などとして有用である。

更に、本発明は、酸化コバルト担持アルミノシリケート触媒及びその製造法に係り、本発明により、従来の酸化あるいは燃焼触媒に比べて更に高活性な触媒を提供することができる。アルミノシリケートの構造中に包含又は吸蔵される活性酸素の作用により、従来の触媒に比べて低い温度で更に高い酸化能力を発揮できる。300℃以上、1000℃以下の低い温度条件で、簡便なプロセスで酸化コバルト担持アルミノシリケート触媒を製造することができる。揮発性有機化合物等を酸化分解する方法として有用である。

## 請求の範囲

1. 活性酸素発現機構を有する、活性酸素を包含あるいは吸蔵した無機化合物であって、スーパーオキシドアニオン ( $\text{O}_2^-$ ) 及び  
5 パーオキシドアニオン ( $\text{O}_2^{2-}$ ) の両者を包含あるいは吸蔵していることを特徴とする無機化合物。

2. 上記無機化合物が、ハイドロガーネットを熱分解して得られるアルミノシリケートであることを特徴とする請求項 1 に記載の無機  
10 化合物。

3. 上記アルミノシリケートの組成式が、 $\text{Ca}_{12}(\text{Al}_{14-x}\text{Si}_x)\text{O}_{33+0.5x}$  であり、X 値が  $0 < X \leq 4$  の範囲であることを特徴とする請求項 2 に記載の無機化合物。

15

4. 請求項 1 に記載の無機化合物を製造する方法であって、ハイドロガーネットを  $700^\circ\text{C}$  以上  $1200^\circ\text{C}$  以下で加熱することにより活性酸素発現機構を有するアルミノシリケートを製造することを特徴とする無機化合物の製造方法。

20

5. 上記ハイドロガーネットの組成式が、 $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-Y}(\text{OH})_{4Y}$  であり、Y 値が  $0 \leq Y < 3$  の範囲であることを特徴とする請求項 4 に記載の方法。

25

6. 請求項 1 に記載の無機化合物又はその成形体からなることを特徴とする酸化触媒。



7. 請求項 1 に記載の無機化合物の成形体からなることを特徴とする部材。

5 8. 部材が、排ガス浄化用触媒である請求項 7 に記載の部材。

9. 部材が、固体電解質である請求項 7 に記載の部材。

10. 部材が、酸素吸蔵担体である請求項 7 に記載の部材。

10

11. 活性酸素を構造中に包含又は吸蔵するアルミノシリケートを構成成分として含む酸化ないし燃焼触媒であって、酸化コバルトをアルミノシリケート表面に担持させたことを特徴とする酸化コバルト担持アルミノシリケート触媒。

15

12. 上記アルミノシリケートが、 $\text{Ca}_{12}(\text{Al}_{14-x}\text{Si}_x)\text{O}_{33+0.5x}$  の組成式（X 値が  $0 \leq X \leq 4$  の範囲である）を有する、請求項 11 に記載の酸化コバルト担持アルミノシリケート触媒。

20

13. 請求項 11 に記載の酸化コバルト担持アルミノシリケート触媒を製造する方法であって、コバルト含有ハイドロガーネットを加熱分解することを特徴とする酸化コバルト担持アルミノシリケート触媒の製造方法。

25

14. コバルト含有ハイドロガーネットが、 $(\text{Ca}_{3-y}\text{Co}_y)\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-z}(\text{OH})_{4z}$  の組成式（Y 値が  $0 < Y \leq 0.1$

0、Z 値が  $0 \leq Z \leq 2$  の範囲である) を有する、請求項 13 に記載の酸化コバルト担持アルミノシリケート触媒の製造方法。

15 15. 上記コバルト含有ハイドロガーネットを  $300^{\circ}\text{C}$  以上、  
1000 $^{\circ}\text{C}$  以下で加熱する、請求項 13 に記載の酸化コバルト担持アル  
ミノシリケート触媒の製造方法。

16. 請求項 11 又は 12 に記載の酸化コバルト担持アルミノ  
シリケート触媒、又はその成形体を用いて、揮発性有機化合物に代表さ  
10 れる被処理物を酸化分解することを特徴とする酸化分解方法。

17. 請求項 11 又は 12 に記載の酸化コバルトアルミノシリ  
ケート触媒の成形体からなることを特徴とする部材。

15 18. 部材が、二輪車の排ガス浄化用触媒である、請求項 17  
に記載の部材。

19. 部材が、燃焼排ガス浄化用触媒である、請求項 17 に記  
載の部材。

20

20. 部材が、酸素吸蔵部材である、請求項 17 に記載の部材  
。

1 / 15

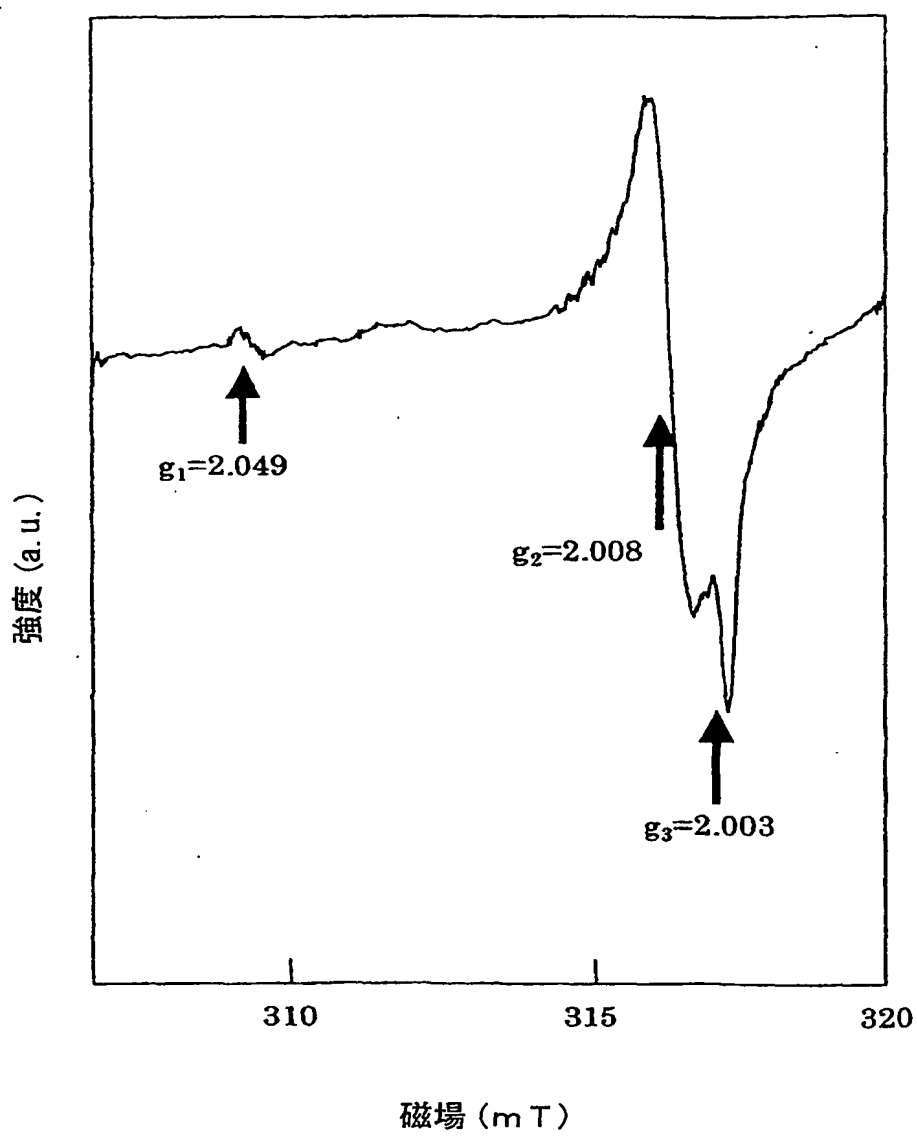


図 1

2 / 15

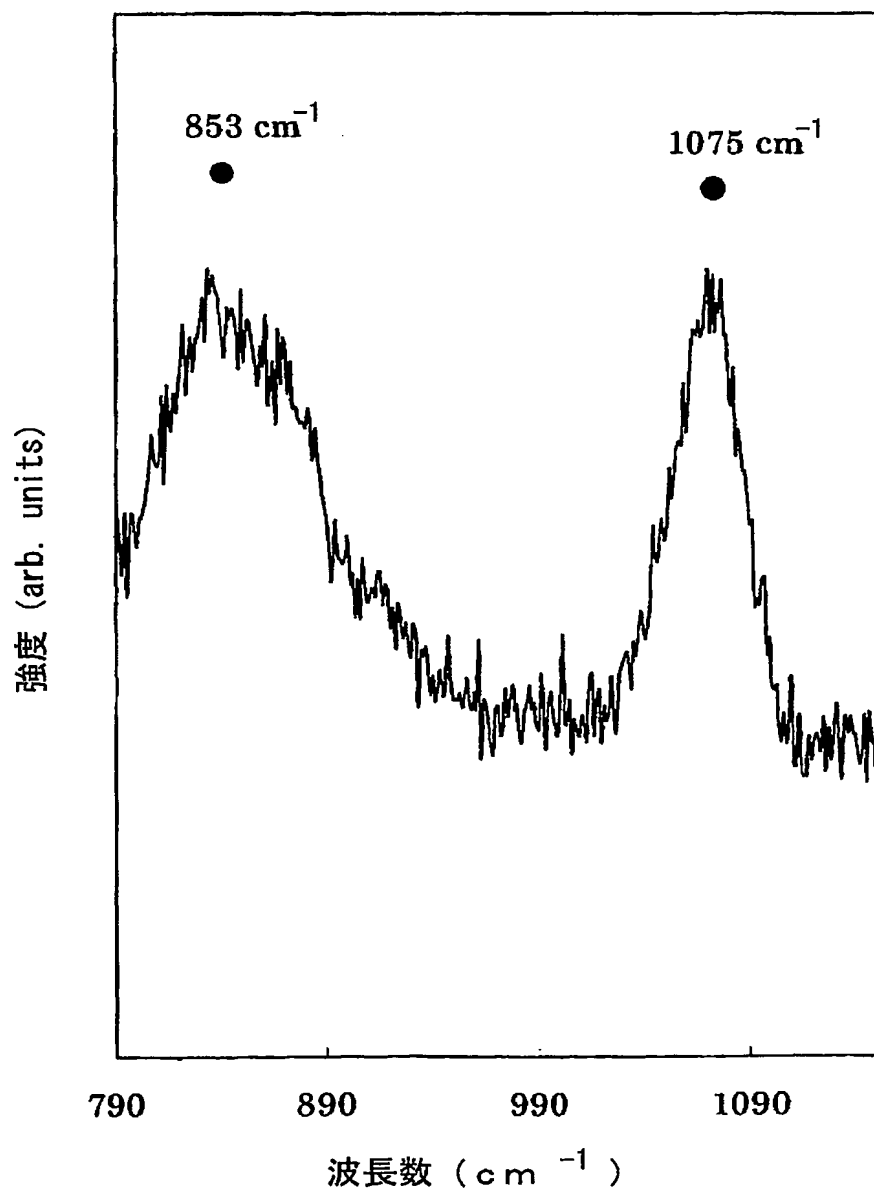


図 2

3 / 15

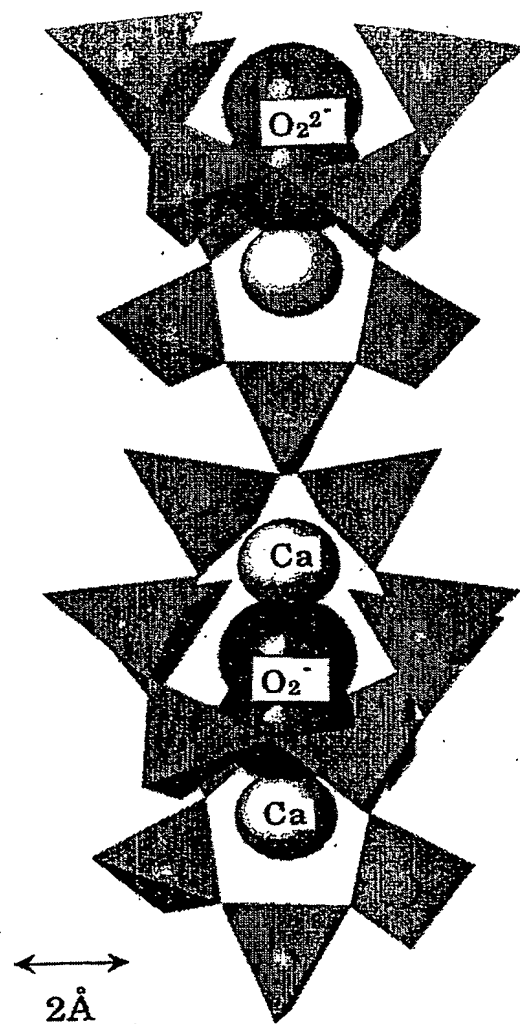


图 3

4 / 15

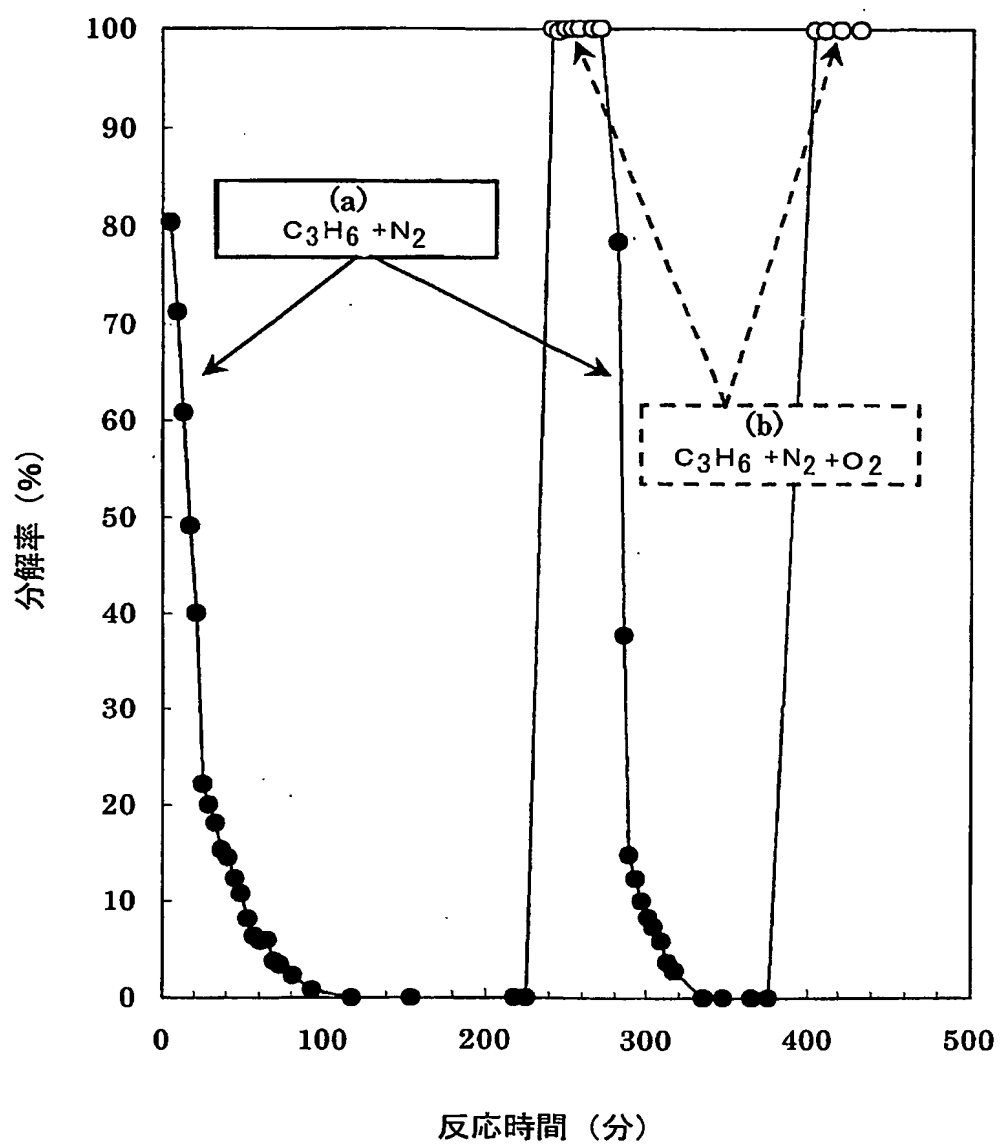


図 4

5 / 1 5

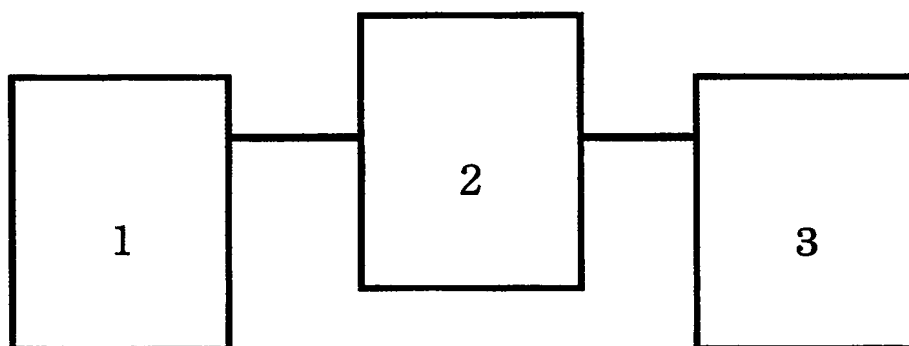


図 5

6 / 15

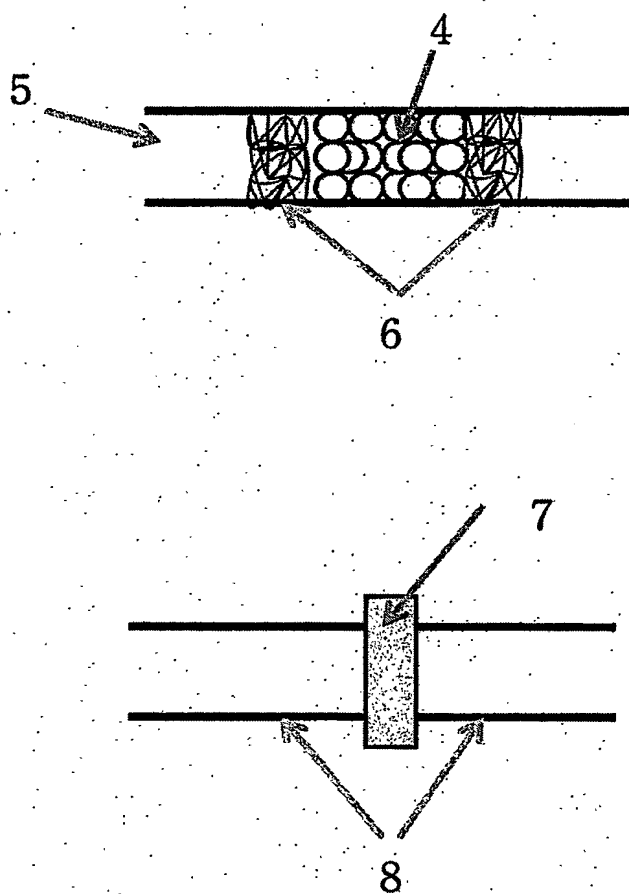


図 6



7 / 15

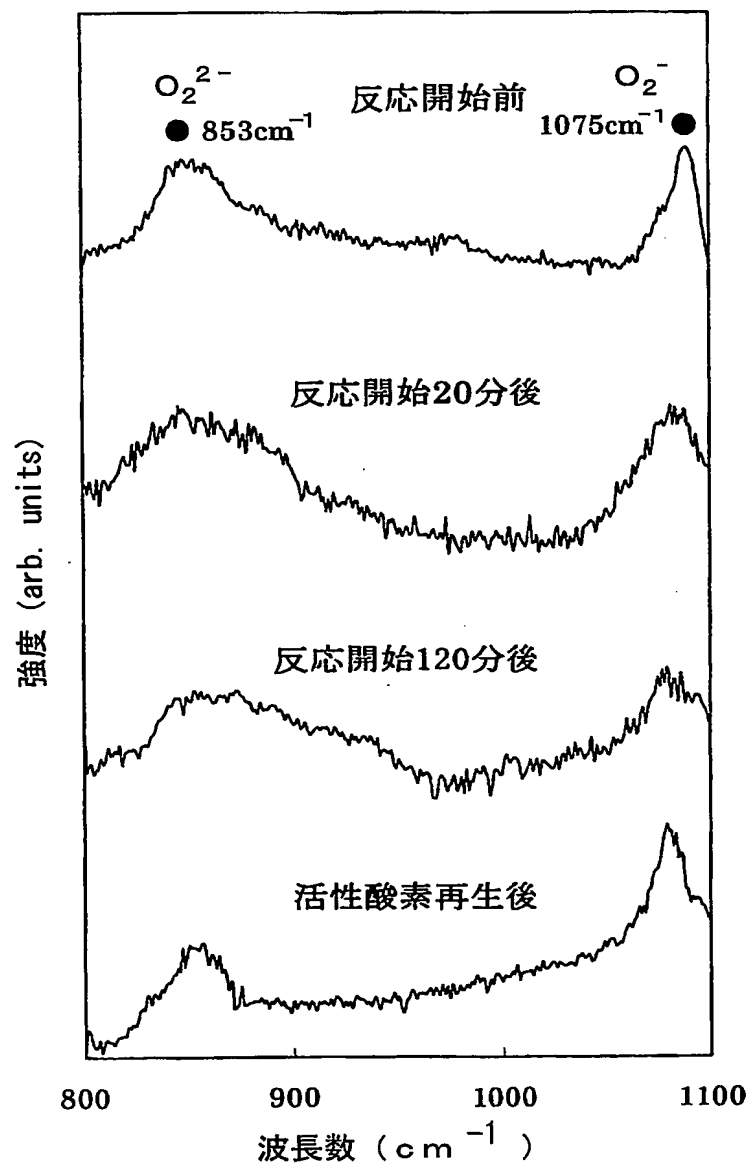


図 7

8 / 15

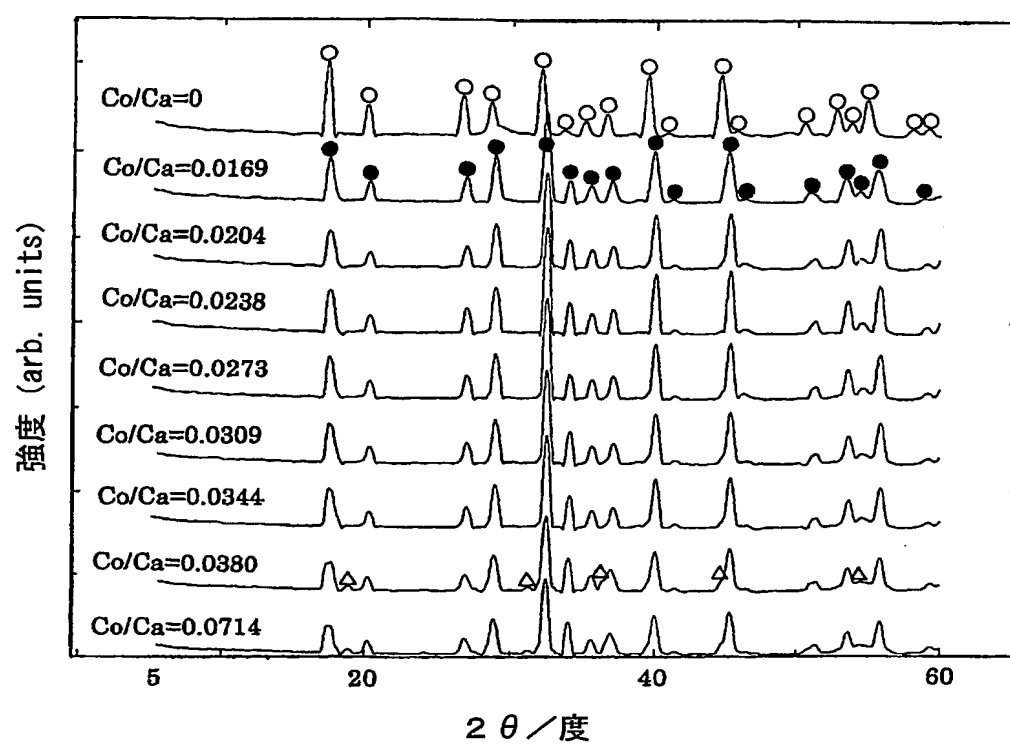


図 8

9 / 15

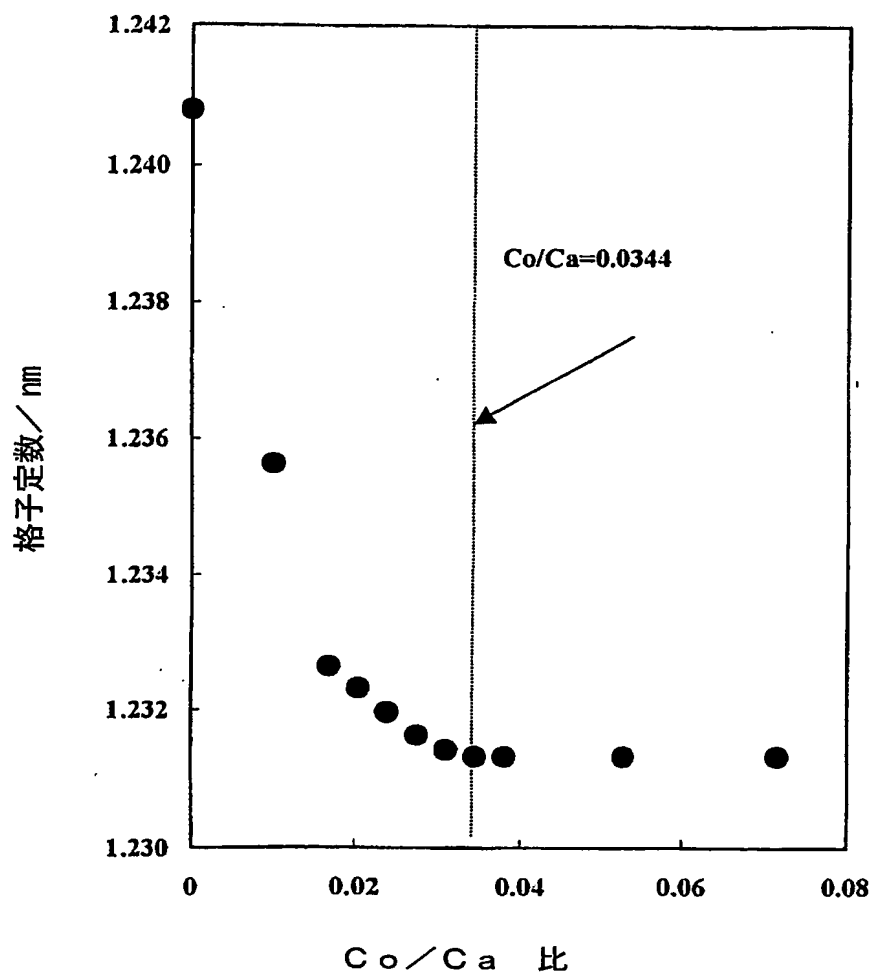


図 9

10/15

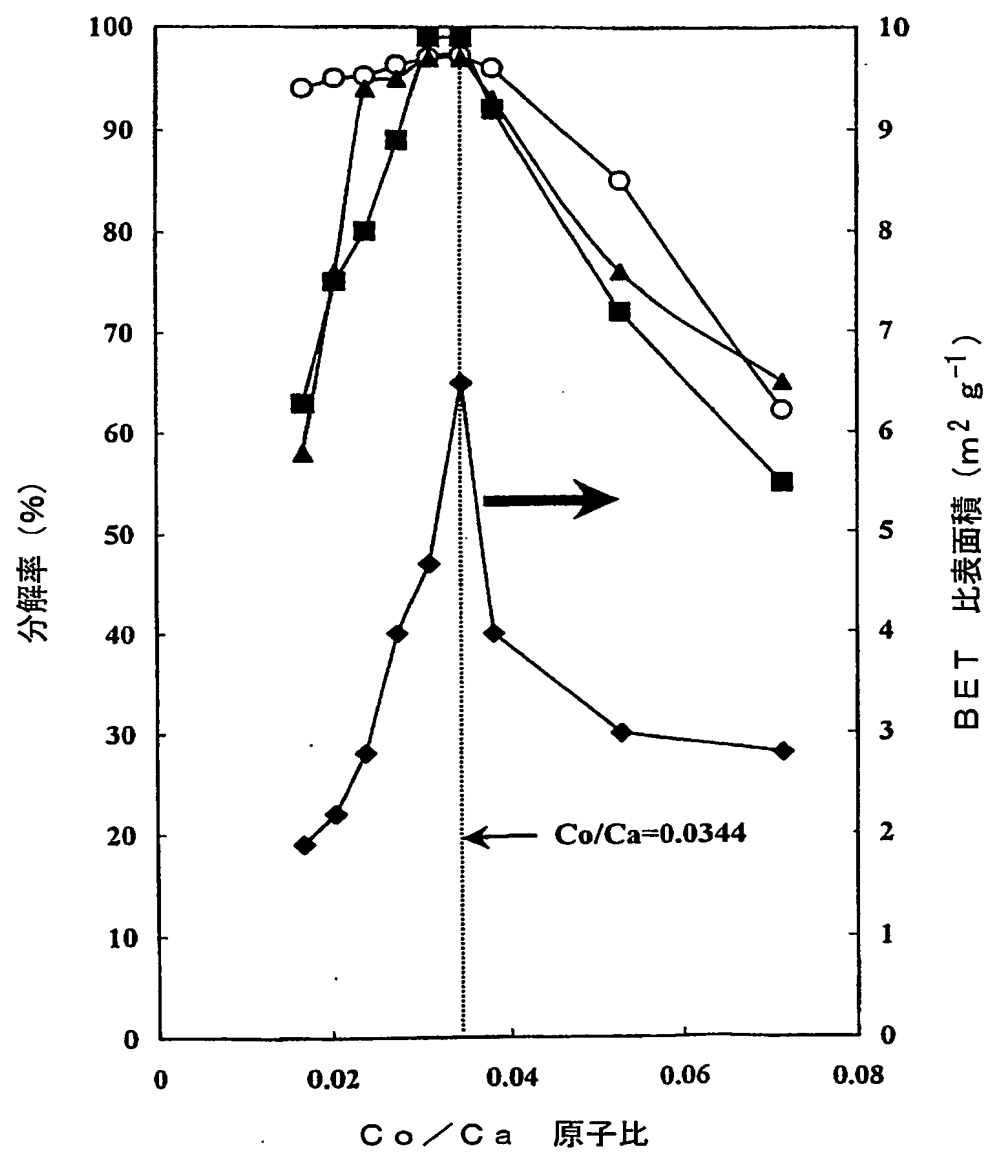


図 10

11 / 15

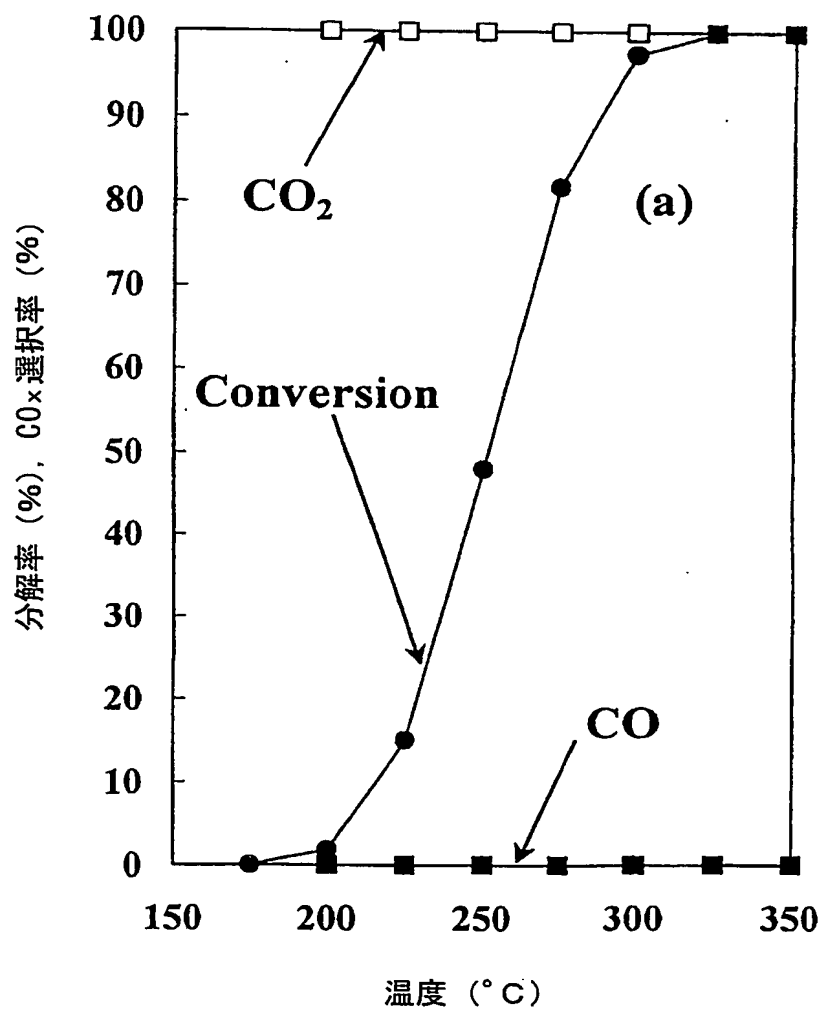


図 1 1

1 2 / 1 5

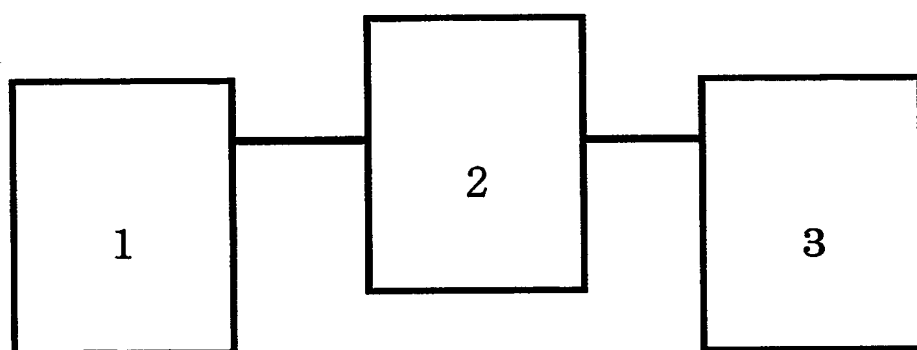


図 1 2

13 / 15

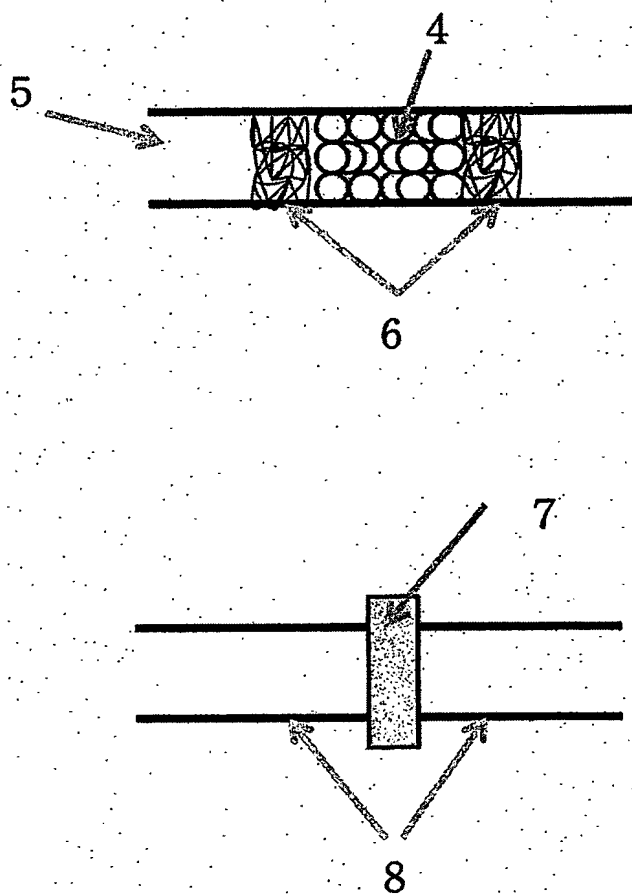


図 13

14 / 15

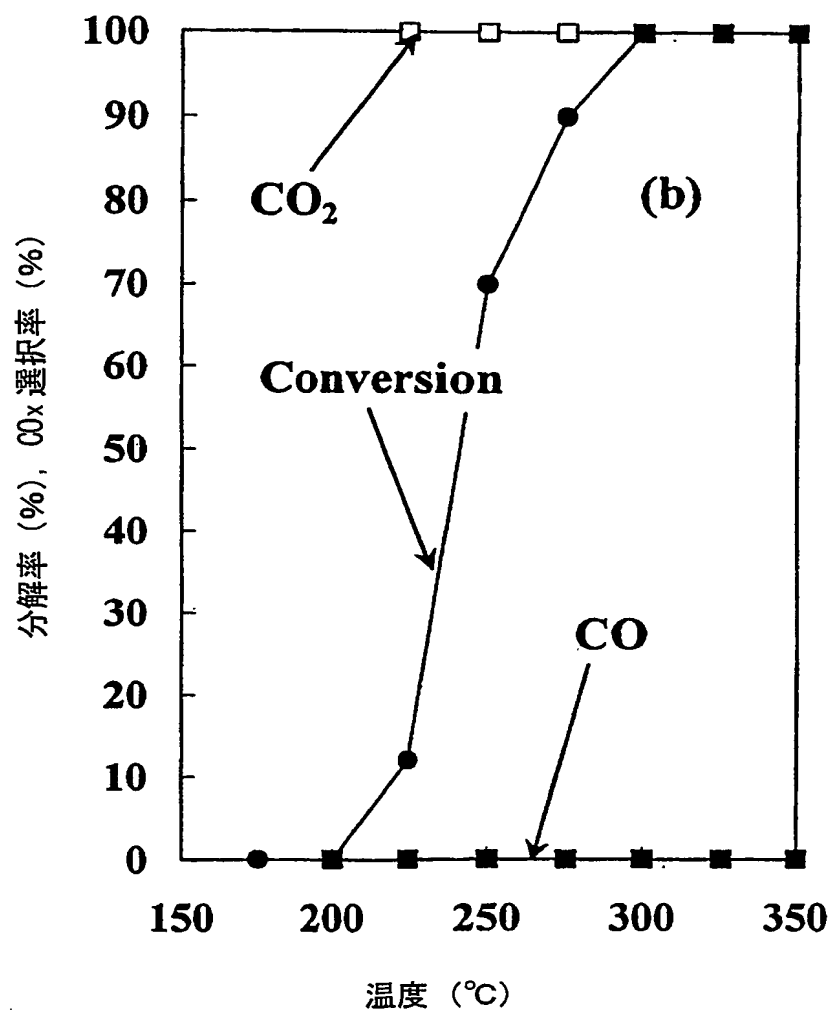


図 14



15 / 15

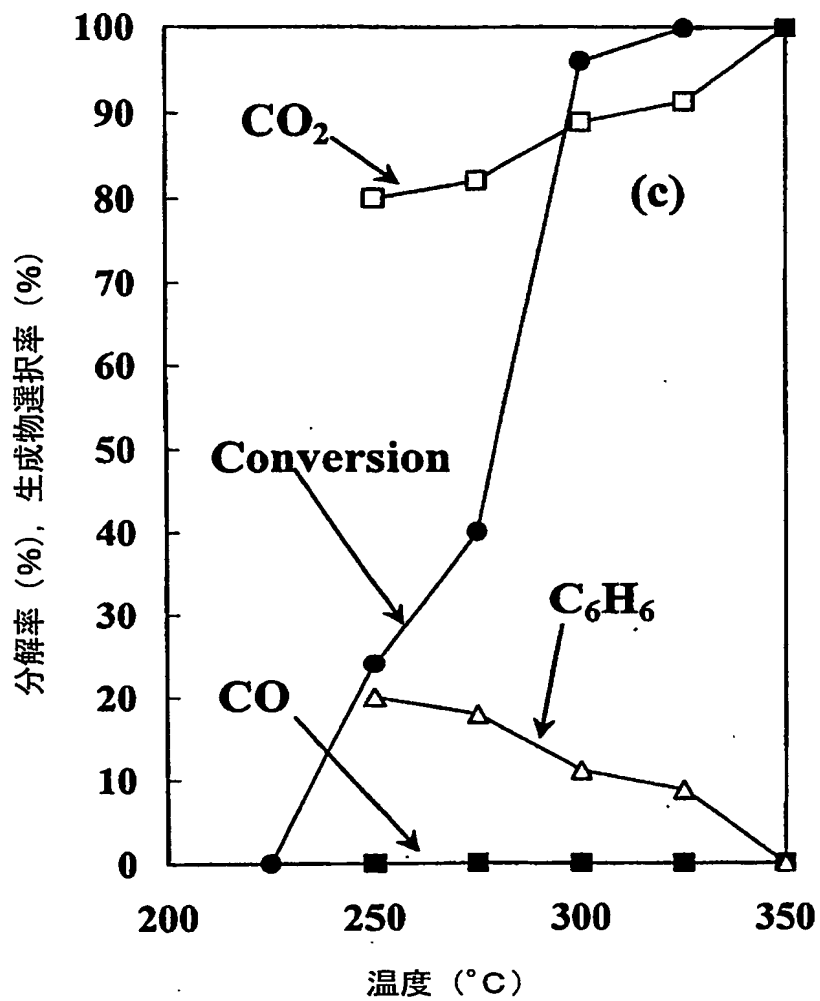


图 15

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10497

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C01B33/26, B01J20/16, B01J23/74, B01D53/94

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C01B33/20, B01J21/00-38/00, B01D53/86, 53/94

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
JSTPlus (JOIS)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	Satoru FUJITA, "Hydrogarnet ni yoru VOC Gas Bunkai Kassei", Dai 31 Kai Sekiyu·Sekiyu Kagaku Toronkai Koen Yoshi, 2001, page 231	1-19 20
A	Satoru FUJITA, "Hydrogrossular o Mochiita VOC Bunkai Kassei (Second report)", Dai 88 Kai Shokubai Toronkai Toronkai A Yokoshu, 2001, page 83	1-20
A	JP 2002-200190 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)), 16 July, 2002 (16.07.02), Full text (Family: none)	1-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
04 November, 2003 (04.11.03)Date of mailing of the international search report  
18 November, 2003 (18.11.03)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10497

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-58814 A (Koon Sansei Gas Koteika Gijutsu Kenkyu Kumiai), 06 March, 2001 (06.03.01), Full text (Family: none)	1-20

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10497

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

While the invention of claims 1-10 relates to an inorganic compound having means for active oxygen generation and containing or occluding active oxygen, which inorganic compound contains or occludes a superoxide anion and a peroxide anion; a process for producing the same; and a molding thereof, the invention of claims 11-20 relates to a catalyst comprising as a constituent thereof an aluminosilicate carrying cobalt oxide on its surface and containing or occluding active oxygen in its structure; a process for producing the same; and a method of use thereof.

Consequently, the invention of claims 1-10 and the invention of claims 11-20 cannot be recognized as being linked so as to form a single general inventive concept.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
  
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
  
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C01B 33/26, B01J20/16, B01J23/74, B01D53/94

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C01B 33/20, B01J 21/00-38/00, B01D53/86, 53/94

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus (JOIS)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	藤田悟, ハイドロガーネットによるVOCガス分解活性, 第31回 石油・石油化学討論会講演要旨, 2001, P. 231	1-19 20
A	藤田悟, ハイドログロシュラーを用いたVOC分解活性 (第2 報), 第88回触媒討論会討論会A予稿集, 2001, P. 83	1-20
A	JP 2002-200190 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2002. 07. 16 , 全文参照 (ファミリーなし)	1-20

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 11. 03

国際調査報告の発送日

18.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

増山 淳子

4G 9830

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-58814 A (高温酸性ガス固定化技術研究組合)2001. 03. 06 , 全文参照 (ファミリーなし)	1-20

## 第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査することを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところこの国際調査機関は認めた。

請求項1-10記載の発明は、活性酸素発現機構を有する、活性酸素を包含あるいは吸蔵した無機化合物、であって、スーパーオキシドアニオン及びパーオキシドアニオンを包含あるいは吸蔵している無機化合物、及びその製造方法、その成形体に関するものであり、請求項11-20記載の発明は、酸化コバルトを表面に担持した、活性酸素を構造中に包含または吸蔵したアルミノシリケートを構成成分として含む触媒およびその製造方法、使用方法に関するものである。

してみると、請求項1-10、11-20記載の発明は、単一の一般的発明概念を形成するように関連しているとは認められない。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。  
☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**